

ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE, 1929, BAND 1, HEFT 2

Die magnetische Suszeptibilität der Alkali- und Erdalkalihalogenide

Von Kurt Ikenmeyer

(Mit 6 Figuren)

Einleitung

Die in letzter Zeit gemachten Versuche, die aus Messungen der Suszeptibilität von Salzlösungen vorliegenden Ergebnisse zur Berechnung der Atomsuszeptibilität von Ionen des Edeltyps zu benutzen, haben gezeigt, daß sie im allgemeinen ganz den Erwartungen der Theorie entsprechen. G. Joos, der hauptsächlich diese Betrachtungen durchführte, hat dabei gezeigt, daß in den homologen Reihen der Halogen-, Alkali- und Erdalkaliionen die Atomsuszeptibilität in Abhängigkeit von den Kernladungszahlen eine geradlinige Funktion ergibt.¹⁾ Dabei fehlten aber Messungen an CsJ und RbBr, welche als Ausgangssubstanz für die Aufteilung am geeignetsten wären, und damit auch die Einzelwerte von Cs und Rb, weiterhin solche, welche die Richtigkeit des Ergebnisses bestätigen, also in den erwähnten linearen Gang hineinpassen müßten: Die Ergänzung der Messungen, sowie eine zusammenhängende Untersuchung der hier in Betracht kommenden Salze (mit Ausnahme der Fluoride) unter denselben Versuchsbedingungen zur Kontrolle und ev. Korrektur der schon vorhandenen Meßresultate und damit die Vervollständigung und Bestätigung des Aufteilungsversuches war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit.

Die sichersten Resultate würden Messungen an Gasen oder Dämpfen unter geringem Druck liefern, da hierbei die Ionen im freien Zustand vorhanden sind und durch keine äußeren Einflüsse verändert werden. Durch die dabei auftretenden technischen und chemischen Schwierigkeiten würde das experimentelle Ergebnis, soweit eine Durchführung überhaupt

1) G. Joos, Ztschr. f. Phys. 19. S. 347. 1923; 32. S. 835. 1926.

möglich ist, aber sehr unsicher werden. Da bei den festen Salzen die Ionen sicher in einer anderen Form als im freien Zustand vorliegen, erscheint als beste Näherung die Messung an verdünnten Lösungen.

1. Meßmethode

Als Prinzip der Meßmethode diene eine Anordnung, welche zuerst von Becquerel (1860) gebraucht wurde und die ponderomotorische Wirkung eines inhomogenen magnetischen Feldes auf ein im zu untersuchenden Medium drehbar aufgehängtes Glasstäbchen ausnützt. Es ist eine Differentialmethode und nur für relative Messungen geeignet, welche aber den großen Vorzug einer übersichtlichen und von außen her wenig beeinflussbaren Versuchsanordnung hat. Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß die Magnetisierung des Einschlußgefäßes nicht in die Rechnung eingeht, und eventuelle Fälschungen des Resultates durch Kapillaritätskräfte vollständig eliminiert werden können. Die Messungen werden dabei so ausgeführt, daß das Stäbchen nach seiner Ablenkung, also bei eingeschaltetem Feld, wieder in seine Nullage zurücktordiert wird. Dadurch befindet sich dasselbe auch bei inhomogenem Feld an der Stelle des gleichen Wertes von ξ . Um ein möglichst hohes Drehmoment zu erzielen, ist eine starke Inhomogenität des Feldes notwendig, da sich dann das Stäbchen schon bei geringer Ablenkung an Stellen mit anderer Feldstärke befindet. Da je nach den magnetischen Eigenschaften der untersuchten Medien die Drehung des Stäbchens einmal in Richtung des Feldes und einmal senkrecht dazu erfolgt, bildet die Nullage des Stäbchens mit der Feldachse einen Winkel von 45 Grad, um eine Ablenkung desselben nach beiden Seiten zu ermöglichen. Bei zu untersuchenden diamagnetischen Stoffen erfolgt die Drehung in Richtung des Feldes. Bei der Retorsion ist die Nullage des Stäbchens labil und dieses kippt, sobald dieselbe erreicht bzw. um einen ganz geringen Betrag überschritten wird, darüber hinaus, wobei sich der Torsionsfaden ausdreht. Dieser, in die Rechnung eingehende Winkel ist aber genau so sicher zu erfassen wie bei stabiler Lage, da durch die später beschriebene Anordnung der Torsionskopf um beliebig kleine Winkel verdreht werden konnte. Bei Substanzen mit größerem Para-

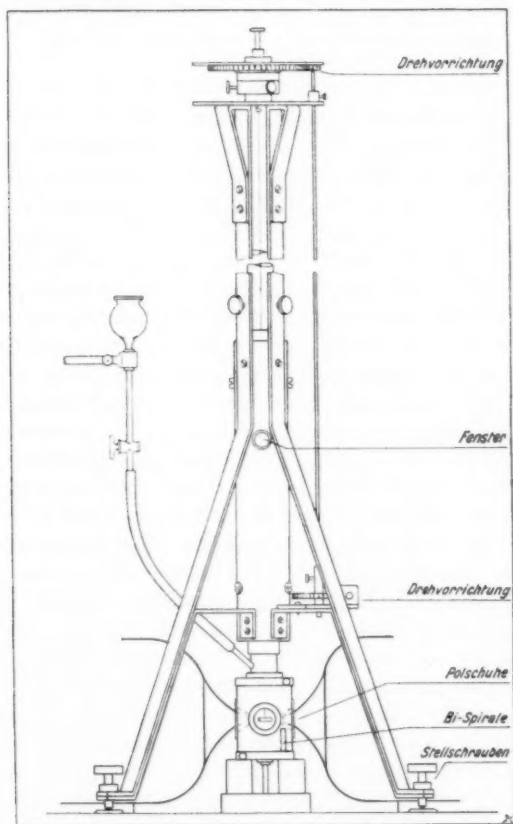
magnetismus (absolut gerechnet) als der Eigenssuszeptibilität des Glasstäbchens, drehte sich dasselbe senkrecht zur Feldachse. Bei der Retorsion in die Nullage ist diese stabil und der hierzu erforderliche Winkel kann nach Erreichung des Beharrungszustandes einwandfrei abgelesen werden.

2. Versuchsanordnung

Als Versuchsanordnung war im allgemeinen die Apparatur verwendet worden, wie sie Decker¹⁾ zu seinen Untersuchungen über die Suszeptibilität der Salze der seltenen Erden benutzt hatte. Um unnötige Wiederholungen zu vermeiden, möchte ich bei Beschreibung derselben nur die Änderungen hervorheben, im übrigen aber auf die genannte Arbeit verweisen. Die Verbesserungen der Versuchsanordnung erwiesen sich in bezug auf stabileren Aufbau und Erhöhung der Ablesegenauigkeit als notwendig, da die untersuchten Präparate infolge ihrer geringen diamagnetischen Suszeptibilität eine große Empfindlichkeit der Anordnung verlangten, um sichere Resultate zu erzielen. Es wurde zunächst die eigentliche Meßvorrichtung, in welcher das zur Ablenkung dienende Glasstäbchen mit dem Ablese Spiegel an dem Torsionsfaden hing, also der magnetische Schirm und in seiner oberen Verlängerung der Torsionskopf mit Hilfe eines massiven, dreibeinigen Messinggestells starr verbunden (vgl. Fig. 1 und 2). Der untere Teil, welcher das Gesamtgewicht zu tragen hatte, war noch durch weitere Messingschienen verstärkt. An den drei Füßen waren Bewegungsschrauben angebracht, um die Lage des Stäbchens zwischen den Polnasen bequem verändern und justieren zu können. Dieser gesamte Aufbau wurde dann durch Messingbügel fest auf den Versuchstisch aufgeschraubt, so daß eine spätere Lagenveränderung des Stäbchens nicht mehr möglich war. Die Drehung des Torsionskopfes erfolgte vom Beobachtungsplatz aus durch eine dünne Messingwelle über ein Schneckenrad und ein Stirnräderpaar. Damit konnte der Drehwinkel um beliebig kleine Differenzen verändert werden. Die Grobeinstellung erfolgte nach Ausrücken des kleinen Zahnrades von Hand aus. Die Skala des auf dem Torsionskopf aufgeschraubten Zelluloidtransporteurs wurde von oben

1) H. Decker, Ann. d. Phys. 79. S. 327. 1926.

beleuchtet und mit Hilfe eines darunter befindlichen, unter etwa 45 Grad geneigten Spiegels durch ein Fernrohr abgelesen. Die Beobachtung der Nullage des Glasstäbchens durch den

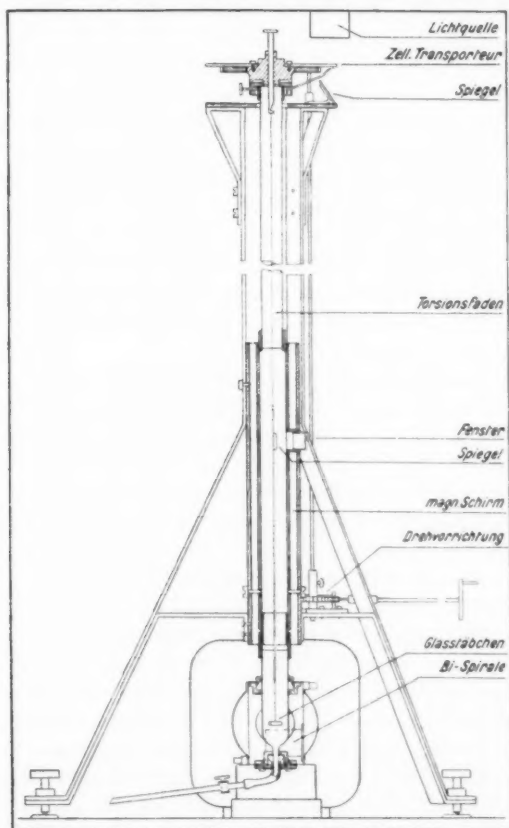


Versuchsanordnung

Fig. 1

über demselben befestigten Spiegel erfolgte subjektiv durch ein weiteres Fernrohr. Beide Fernrohre waren zusammen in ungefähr 2 m Entfernung von den Spiegeln der Apparatur aufgestellt. Von diesem Beobachtungsplatz aus wurde auch, wie

bereits erwähnt, die Drehung des Torsionskopfes sowie die Widerstandsregulierung zur Felderregung bestätigt. Weiterhin war die zur Wismutspirale gehörende Wheatstonesche Brücke



Versuchsanordnung

Fig. 2

zur Bestimmung der Feldstärke und Kontrolle während der Messungen an demselben Platz gesondert auf Porzellanlocken aufgebaut. Es war also während der ganzen Messung eine strenge Kontrolle der Versuchseinrichtung möglich.

Das zur Ablenkung dienende Glasstäbchen und der dazugehörige Galvanometerspiegel waren von der Apparatur von Decker übernommen worden und sind dort eingehend beschrieben.

Als Material für den Torsionsfaden war Quarz gewählt worden. Seine Länge betrug 420 mm, seine Dicke etwa 3—5 μ . Die Befestigung des Fadens an der Spindel des Torsionskopfes sowie an dem System Spiegel-Glasstäbchen erfolgte nach Versilberung der beiden Enden (Böttcher) durch Löten. Um den Einfluß von Konvektionsströmen bei Temperaturdifferenzen auszuschalten, wurden sämtliche Messungen bei derselben Temperatur ausgeführt. Zu diesem Zweck war das Meßgefäß, in welchem sich das Stäbchen und das zu untersuchende Medium befanden, von einem Messingmantel umgeben, durch welchen Wasser aus einem Thermostaten durchgepumpt wurde. Die Temperaturmessung erfolgte durch Thermoelemente. Die Meßtemperatur betrug 20° C.

Der zur Erzeugung des Feldes verwendete Magnet ist von Zenneck¹⁾ näher beschrieben. Als Polschuhe wurden die in genannter Arbeit gezeigte spitze Form verwendet, mit einer kreisförmigen Endfläche von 10 mm Durchmesser. Die Angaben über Bewicklung und Sicherung gegen Durchschlagen der Isolation der Spulenbewicklung sind in der Arbeit von Decker zu finden.

Der Abstand der Polschuhe war durch das Meßgefäß und das dasselbe umschließende Gehäuse auf 32 mm festgelegt. Die höchste zulässige Erregerstromstärke, bedingt durch die Erwärmung der Spulen, betrug 9 Amp., wobei die Induktion des Eisens im letzten Teil des Knies der Magnetisierungskurve lag, so daß Stromschwankungen und damit die Änderung des Magnetfeldes nur geschwächt in Betracht kamen. Die Feldstärke wurde mit Hilfe einer Wismutspirale und einem Differentialgalvanometer in Differentialschaltung bei der genannten Stromstärke und dem gegebenen Polabstand zu 5500 Gauss bestimmt.

Der Magnet wurde mit Strom aus dem 220-Volt-Gleichstromnetz erregt. Die Regulierung des Stromes geschah mit einem in Reihe mit der Magnetwicklung geschalteten System von Widerständen.

1) J. Zenneck, Phys. Ztschr. 11. S. 1228. 1910.

3. Ausführung der Messungen

Um einwandfreie Messungen zu erzielen, ist es vor allem notwendig, daß beim Einschalten des Feldes das Stäbchen nicht verschoben sondern nur gedreht wird. Bei der Lage genau im Mittelpunkt des Luftspaltes ist diese Bedingung erfüllt. Ebenso muß die Bohrung der Spindel des Torsionskopfes, in welche der Torsionsfaden eingelötet war, genau zentriert sein. Eine sich öfters zeigende, willkürlich kleine Verdrehung des Stäbchens aus seiner Nullage beim Einfüllen der Versuchsflüssigkeit rührte von der Oberflächenspannung derselben her und wurde durch Verdrehen des Torsionskopfes eliminiert. Dieser Winkel wurde als Korrektionsglied in Rechnung gesetzt. Er betrug maximal 3 Grad, also etwa 1—1,5 Proz. der Gesamtverdrehung. Beim Ausschalten des Feldes und nach Retorsion ergab sich wieder derselbe Korrektionswinkel.

Die Reihenfolge der Messungen war die, daß zunächst vor jeder eigentlichen Meßreihe für die zu untersuchende Lösung die Meßanordnung durch Messungen an Luft und Wasser geeicht, d. h. mit Hilfe der hierbei beobachteten Torsionswinkel die „Apparatkonstante“ errechnet wurde. Darauf erfolgte die eigentliche Messung der Lösungen in der Reihenfolge von der verdünntesten zu immer höherer Konzentration. Die einzelnen Lösungen wurden vorher in einem Wasserbad auf 20 Grad erwärmt, so daß nach Einfüllen in das Meßgefäß der Beharrungszustand nach kurzer Zeit erreicht war. Für jede Konzentrationsstufe erfolgten je nach Übereinstimmung 2—5 Messungen. Nach Beendigung derselben wurde nochmals für jede Lösung die Dichte nachgemessen, um etwaige Änderungen des Prozentgehaltes, hervorgerufen durch am Meßglas anhaftende Rückstände von anderer Konzentration zu bestimmen. Nach Beendigung der Meßreihe wurden die Standardmessungen an Wasser und Luft wiederholt, um auch hier Änderungen der Konstantwerte während der Messung festzustellen.

Bei jeder einzelnen Messung wurde nach Einfüllen der in Betracht kommenden Lösung die Nullage des Stäbchens soweit notwendig korrigiert, d. h. der zur Wiederherstellung der anfänglichen Nullage notwendige Winkel gemessen. Hierauf

wurde das Feld eingeschaltet und die Retorsion bis kurz an die Nullstellung mit Hilfe der Grobeinstellung ausgeführt. Sodann wurde vom Beobachtungsplatz aus, unter gleichzeitiger Kontrolle der Feldstärke, mit Hilfe der beschriebenen Einrichtung die Retorsion bis zur Nullage durchgeführt und der hierzu benötigte Drehwinkel abgelesen.

Die Bestimmung des Prozentgehaltes der Lösungen wurde nach der Methode von Vollhard¹⁾ ausgeführt, wobei die Lösung des Halogenids mit einem Überschuß von Silbernitrat versetzt wird und dieser Überschuß des Silbers nach Ansäuern und Zusatz von Eisenammoniumalaun mit Rhodanammonium zurücktitriert wird. Aus dem Verbrauch des Silbers errechnet sich dann das betreffende Halogen, und zwar in Gramm Salz pro 100 g H₂O. Die Umrechnung in Gewichtsprozente erfolgt dann mit Hilfe der Formel:

$$p = \frac{p_0}{d},$$

wobei p = Gramm pro 100 g Lösung (= Gewichtsprozente),

p_0 = Gramm pro 100 g H₂O,

d = Dichte der Lösung.

Das spezifische Gewicht der Lösung wurde mit einem Pyknometer gemessen, und zwar bei 20° C, bei welcher Temperatur auch die magnetischen Messungen ausgeführt wurden.

4. Versuchsergebnisse

In der folgenden Tab. 1 bedeuten:

p = Gewichtsprozente vom Gesamtgewicht der Lösung,

d = relative Dichte bezogen auf H₂O bei 20° C,

φ_m = arithmetisches Mittel der gemessenen Retorsionswinkel, einschl. der Korrektur der Nullpunktverschiebung.

Der Mittelwert ist dabei aus durchschnittlich 3—5 Messungen, welche für jede Konzentrationsstufe ausgeführt wurden, gebildet. Die Abweichungen vom Mittelwert betrugen im allgemeinen bis 0,2°, in wenigen Ausnahmefällen bis 1°. Bei der Ablesung konnte $\frac{1}{10}$ Grad noch ziemlich sicher geschätzt werden. Die Schwankungen des Erregerstromes waren während der Nachtzeit, in welcher die magnetischen Messungen aus-

1) Treadwell, Anal. Chem. 2. S. 614 ff.

geführt wurden, so gering, daß durch sie kein merkbarer Einfluß mehr ausgeübt wurde. Die Genauigkeit der magnetischen Messung ist also bedingt durch die Übereinstimmung der einzelnen Meßpunkte innerhalb einer jeden Konzentrationsstufe und besonders durch die Genauigkeit, mit der sich die Gerade (vgl. Auswertung der Versuchsergebnisse) durch die Mittelwerte der Meßpunkte legen läßt.

5. Auswertung der Versuchsergebnisse

Die Ableitung der Formel zur Berechnung der Suszeptibilität χ aus den Meßresultaten ist von Decker¹⁾ ausführlich behandelt.

Es ist:

$$(1) \quad \chi_V = \varphi_V \cdot C + \chi_G, \quad \text{wobei}$$

$$(2) \quad \chi_G = \frac{\chi_L \cdot \varphi_W - \chi_W \varphi_L}{\varphi_W - \varphi_L} = \text{Suszeptibilität des Glasstäbchens,}$$

$$(3) \quad C = \frac{\chi_L - \chi_W}{\varphi_L - \varphi_W} = \text{Apparatkonstante,}$$

χ_L u. χ_W = Suszeptibilität von Luft und Wasser,

φ_L u. φ_W = mittlerer Retorsionswinkel für Luft und Wasser.

Daraus berechnet sich die *Massensuszeptibilität*:

$$(4) \quad \chi_V = \frac{\chi_V}{d}.$$

Zur Berechnung der *Molekularsuszeptibilität* ist es aber notwendig, die *Massensuszeptibilität* χ_s für das wasserfreie Salz zu bestimmen, also den Wert, der nach Abtrennung des auf das Wasser treffenden Betrages für das gelöste Salz übrig bleibt. Unter der Voraussetzung, daß die Suszeptibilität abhängig vom Prozentgehalt p geradlinig verläuft, kann man dies durch Anwendung der Mischungsregel erreichen.

$$(5) \quad \chi_s = \frac{100}{p} (\chi_V - \chi_W) + \chi_W.$$

Es ist dies die Gleichung einer Geraden, welche die Abszisse im Punkt $\chi_W = -0,7193 \cdot 10^{-6}$ schneidet und deren Neigung durch

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\chi_V - \chi_W}{p}$$

bestimmt ist.

1) H. Decker, Ann. d. Phys. 79. S. 327. 1926.

Tabelle I

LiCl	$p\%$	0	5,2	14,6	23,0	30,2	38,4	86,2				Luft
	$q_m\%$	-187,7	-193,5	-207,5	-221,5	-232,4	-239,0	-245,4				156,8
NaCl	$p\%$	0	5,4	9,5	14,1	18,1	21,9	25,9				Luft
	$q_m\%$	-187,2	-193,7	-199,3	-204,8	-209,9	-216,3	-221,8				157,5
KCl	$p\%$	0	5,6	10,0	13,9	17,8	23,0					Luft
	$q_m\%$	-213,5	-218,8	-223,8	-228,6	-238,1	-239,6					157,5
LiBr	$p\%$	0	4,6	17,8	21,4	25,1	28,2	32,9	36,5	38,6		Luft
	$q_m\%$	-171,4	-175,6	-189,5	-193,9	-198,5	-203,0	-209,1	-216,3	-219,4		147,9
NaBr	$p\%$	0	6,1	9,8	13,6	17,3	20,8	24,4	27,6	31,0		Luft
	$q_m\%$	-185,4	-191,7	-196,6	-202,6	-206,2	-210,9	-216,1	-220,9	-226,4		152,3
KBr	$p\%$	0	5,3	10,1	14,3	18,5	22,1	25,0	28,4	31,5	35,6	Luft
	$q_m\%$	-186,2	-190,8	-195,9	-201,0	-206,0	-210,2	-214,8	-219,2	-223,1	-229,1	151,3
RbBr	$p\%$	0	5,6	13,4	21,0	27,4	33,5	38,8				Luft
	$q_m\%$	-184,0	-188,5	-197,3	-207,9	-215,6	-227,0	-236,0				156,4
LiJ	$p\%$	0	4,8	13,6	22,0	29,9	30,9	33,8	35,6	37,9		Luft
	$q_m\%$	-185,0	-191,5	-199,8	-211,0	-218,7	-224,3	-228,0	-232,2	-236,5		158,2
NaJ	$p\%$	0	4,8	13,6	21,3	28,0	36,0	38,9	41,1			Luft
	$q_m\%$	-184,6	-189,7	-200,0	-210,5	-220,1	-230,3	-236,5	-243,2			158,1
KJ	$p\%$	0	4,7	13,5	21,1	27,9	30,8	33,9	35,7	38,1		Luft
	$q_m\%$	-185,0	-189,8	-198,7	-208,5	-217,5	-221,9	-226,1	-229,0	-233,9		157,8
CsJ	$p\%$	0	5,6	13,9	21,3	27,3	32,4	36,1				Luft
	$q_m\%$	-191,0	-195,9	-204,0	-212,3	-219,5	-226,1	-231,2				

CsJ	$p^{\circ}/_d$ q_m°	0 -191,0	5,6 1,0441 -195,9	19,9 1,117 -204,0	21,3 1,190 -212,3	27,2 1,256 -219,3	32,4 1,322 -225,8	36,1 1,372 -231,5	-229,0	-233,9	Luft 143,2
MgCl_2	$p^{\circ}/_d$ q_m°	0 -181,3	5,0 1,0380 -188,6	9,9 1,078 -196,9	13,5 1,110 -204,4	17,7 1,1475 -210,9	20,8 1,177 -216,2				Luft 158,8
CaCl_2	$p^{\circ}/_d$ q_m°	0 -195,0	5,1 1,040 -202,0	9,8 1,0795 -208,0	13,9 1,1170 -215,7	17,7 1,153 -220,7	21,2 1,187 -227,0	24,8 1,222 -234,2	29,1 1,2635 -242,2		Luft 149,5
SrCl_2	$p^{\circ}/_d$ q_m°	0 -182,5	9,4 1,085 -195,3	13,4 1,1240 -202,5	17,2 1,1514 -208,5	20,5 1,203 -214,5					Luft 158,5
BaCl_2	$p^{\circ}/_d$ q_m°	0 -183,4	9,3 1,084 -194,3	13,3 1,1245 -199,2	17,1 1,1660 -205,1	20,7 1,210 -210,7	24,7 1,258 -217,0				Luft 157,0
MgBr_2	$p^{\circ}/_d$ q_m°	0 -179,8	9,4 1,0795 -191,3	17,5 1,1608 -202,5	24,1 1,2332 -213,1	30,2 1,3125 -223,9	37,7 1,432 -238,6				Luft 156,4
SrBr_2	$p^{\circ}/_d$ q_m°	0 -184,6	9,1 1,0825 -193,9	16,8 1,166 -205,6	23,9 1,248 -216,0	29,8 1,3285 -227,3	37,5 1,443 -242,8				Luft 158,5
BaBr_2	$p^{\circ}/_d$ q_m°	0 -185,0	9,6 1,087 -196,5	17,8 1,1755 -207,8	24,0 1,2511 -217,3	32,0 1,3610 -231,3					Luft 158,8
MgJ_2	$p^{\circ}/_d$ q_m°	0 -183,8	9,4 1,0805 -195,1	17,3 1,158 -207,0	24,1 1,236 -218,3	30,4 1,316 -229,0					Luft 158,5
SrJ_2	$p^{\circ}/_d$ q_m°	0 -184,1	9,3 1,080 -194,6	16,9 1,157 -205,8	24,1 1,238 -217,1	31,7 1,340 -231,1					Luft 158,8

Als Beispiel dieser Berechnungsart ist die Auswertung der Versuchsreihe des NaJ durchgeführt und in folgender Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

p %	4,8	13,6	21,3	28,0	36,9	38,9	41,1
$\chi_v \cdot 10^6$	0,7304	0,7526	0,7755	0,7964	0,8185	0,8319	0,8465
$Z_v \cdot 10^6$	0,7041	0,6757	0,6520	0,6305	0,6117	0,6009	0,5909

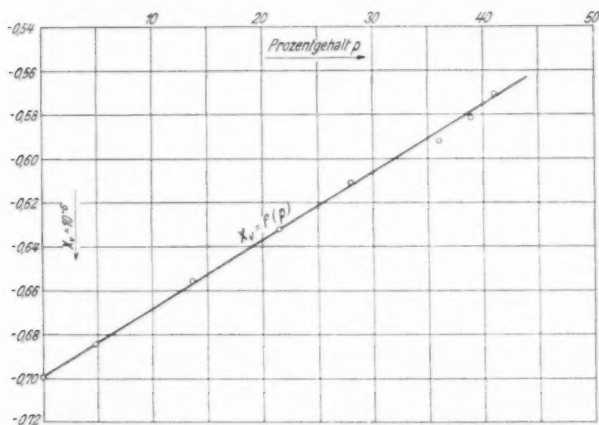
Die Massenssuszeptibilität in Abhängigkeit vom Prozentgehalt p

Fig. 3

Die graphische Auswertung ist in Fig. 3 gezeigt, wobei $Z_v = f(p)$ ist. Die lineare Abhängigkeit der Suszeptibilität vom Prozentgehalt hat sich also bestätigt. Aus der Neigung dieser Geraden errechnet sich nach Gleichung (5)

$$\operatorname{tg} \alpha = 0,003132$$

$$Z_s = -0,4061 \cdot 10^{-6}$$

und hieraus schließlich durch Multiplikation mit dem Molekulargewicht die Molekularsuszeptibilität des Salzes:

$$Z_m = -60,88 \cdot 10^{-6}.$$

Durch diese Art der Auswertung können aber Abweichungen der Meßwerte mit zufällig demselben Vorzeichen den Fehler des Endergebnisses vergrößern. Besonders kann eine relativ

kleine Abweichung des gemessenen Winkels für Wasser sämtliche anderen Werte dieser Meßreihe nach einer Richtung beeinflussen und zwar sehr stark, da die Differenzen der Winkel, welche in die Rechnungen eingehen, sehr klein sind.

Es ist deshalb zweckmäßig, nach einer anderen Auswertungsmethode zu suchen, welche direkt von den gemessenen Drehwinkeln ausgeht und welche es gestattet, Fehler auch an den gemessenen Werten für Wasser zu korrigieren.

Ein derartiger Weg ergibt sich nun sehr einfach, wenn man die gemessenen Winkel in Abhängigkeit vom Prozentgehalt in Molprozenten p_0 aufträgt. Da nämlich, wie die Messungen zeigen, die Dichte als Funktion von p_0 einen geradlinigen Verlauf hat¹⁾, folgt, daß auch φ_m einen linearen Verlauf abhängig von p_0 haben muß.

Es ist nach Gleichung (5):

$$\begin{aligned} Z_V &= p \frac{Z_S - Z_W}{100} + Z_W \\ &= p \cdot a + Z_W, \end{aligned}$$

wobei

$$a = \frac{Z_S - Z_W}{100}.$$

Nach Gleichung (2) ist:

$$\begin{aligned} x_V &= Z_V \cdot d \\ &= (p a + Z_W) d, \end{aligned}$$

wobei nach Definition

$$p = \frac{p_0}{d}.$$

Nimmt man die Geradengleichung der Dichte

$$d = p_0 b + 1$$

hinzu, so wird

$$x_V = p_0 (a + b Z_W) + Z_W.$$

Setzt man diesen Wert in Gleichung (1) ein, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \varphi_V &= p_0 \frac{a + b Z_W}{C} + \frac{Z_W - x_G}{C} \\ &= p_0 A + B \end{aligned}$$

$$A = \frac{a + b Z_W}{C}; \quad B = \frac{Z_W - x_G}{C} = \varphi_W.$$

1) Die Messungen von Heydweiller zeigen dasselbe Resultat. Ann. d. Phys. 30. S. 873. 1909.

Das Experiment hat den geradlinigen Verlauf bestätigt. Die Gerade muß aber, wenn die Messungen richtig waren, für 0 Proz. Konzentration, also für Wasser, durch den innerhalb derselben Meßreihe gemessenen Retorsionswinkel für H_2O gehen. Bei Abweichungen ist es daher möglich, einmal die gemessenen Drehwinkel als solche und weiterhin den Retorsionswinkel für H_2O zur Berechnung der Apparatkonstanten C zu korrigieren. (Elimination der Kapillarkräfte.)

Die Massenssuszeptibilität χ_V berechnet sich dann aus der vorhergehenden Ableitung vermöge:

$$a = CA - b\chi_W$$

zu

$$\chi_V = p(CA - b\chi_W) + \chi_W$$

und damit

$$(6) \quad \chi_S = 100 \frac{(CA - b\chi_W) + \chi_W}{\chi_W}.$$

Als Beispiel dieser Berechnung sei wieder die Versuchsreihe des NaJ gewählt.

Die Apparatkonstante C läßt sich nach Gl. (3) aus den gemessenen Retorsionswinkeln für Luft und Wasser berechnen, da χ_L und χ_W bekannt sind. A und b werden aus der graphischen Auswertung als Neigungswinkel der entsprechenden Geraden ermittelt. Damit läßt sich χ_S aus obiger Formel berechnen. Die graphische Auswertung ist in Fig. 4 gezeigt. Es ergaben sich folgende Zahlenwerte:

$$C = 0,002173 \cdot 10^{-6}$$

$$A = 0,9985$$

$$b = 0,007407$$

$$\chi_S = -0,4029 \cdot 10^{-6} \quad \text{und} \quad \chi_m = -60,40 \cdot 10^{-6}.$$

Der kleine Unterschied gegenüber dem nach der ersten Auswertungsmethode gefundenen Wert erklärt sich daraus, daß in beiden Fällen eine Mittelung über die Messungen bei verschiedenen Konzentrationsstufen vorgenommen wird. Entsprechend dem oben Gesagten ist diese aber zuverlässiger nach der zweiten Methode auszuführen.

Diese wurde also weiterhin angewandt und die Suszeptibilitäten χ_S für die gemessenen Salze nach der Formel (6) direkt

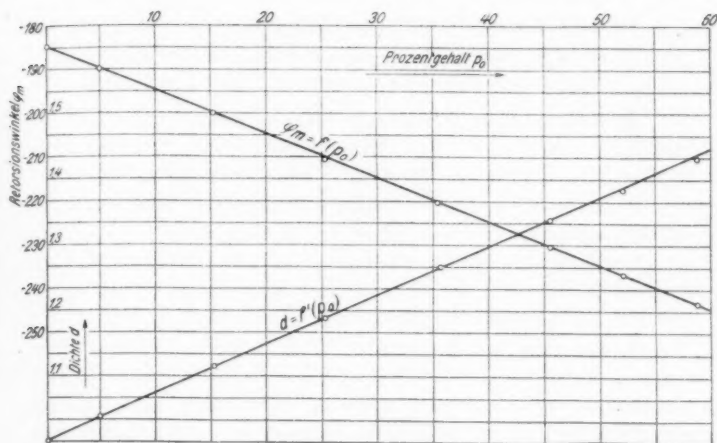
Retorsionswinkel φ_m und Dichte d als Funktion des Prozentgehaltes p_0

Fig. 4

aus den Retorsionswinkeln berechnet. Die so erhaltenen Werte sind in der folgenden Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3
Zusammenstellung der Zahlenwerte für χ_s und χ_m

Stoff	$\chi_s \cdot 10^6$	$\chi_m \cdot 10^6$	Stoff	$\chi_s \cdot 10^6$	$\chi_m \cdot 10^6$
LiCl	-0,632	-26,8	MgCl ₂	-0,503 ₂	-49,7
NaCl	-0,512 ₃	-30,0	CaCl ₂	-0,461 ₄	-51,2
KCl	-0,486	-36,2	SiCl ₄	-0,388 ₄	-61,6
LiBr	-0,429 ₈	-37,3	BaCl ₂	-0,355 ₂	-74,0
NaBr	-0,419 ₅	-43,2	MgBr ₂	-0,392 ₂	-72,2
KBr	-0,442	-52,6	SrBr ₂	-0,344 ₆	-85,3
RbBr	-0,395 ₀	-65,5	BaBr ₂	-0,348 ₀	-103,6
LiJ	-0,415 ₄	-55,6	MgJ ₂	-0,400 ₄	-111,4
NaJ	-0,402 ₉	-60,4	SrJ ₂	-0,388 ₉	-131,1
KJ	-0,408 ₃	-67,8			
CsJ	-0,356 ₁	-92,5			

Es wurden dabei der Berechnung folgende Größen zugrunde gelegt:

Die Suszeptibilität der Luft beträgt nach Angabe im Landolt-Börnstein S. 1200

$$\chi_L = + 0,024 \cdot 10^{-6}.$$

Für die Suszeptibilität des Wassers wurde der Wert von B. Cabrera¹⁾ eingesetzt:

$$\chi_w = -0,7193 [1 + 0,00012 (t - 20)] \cdot 10^{-6}.$$

Die Größe der gemessenen Werte weicht teilweise von den bereits vorhandenen Meßresultaten ab, wie sie zusammenhängend im Landolt-Börnstein angegeben sind.

Die *Genauigkeit der Messungen* in ihrem zahlenmäßigen Endergebnis ist neben derjenigen der rein magnetischen Messung (§ 4) weiterhin durch die chemische Reinheit der Präparate begrenzt. Mit Ausnahme des CsJ von Kahlbaum waren sämtliche Salze von der Firma Merck, Darmstadt, geliefert. Es waren dies die bei genannter Firma best erhältlichen Präparate. Eine genaue Analyse war leider nicht erhältlich und somit war es auch nicht möglich, Verunreinigungen speziell durch Eisensalze, welche das Resultat am meisten fälschen würden, festzustellen. Nach Königsberger²⁾ würde der Einfluß von $\frac{1}{10}$ Proz. der stärkst magnetischen Verbindung des Eisenchlorids die Massensuszeptibilität noch um etwa $0,1 - 0,2 \cdot 10^{-6}$ erhöhen.

Eine gewisse Willkür liegt natürlich darin, daß für die Standardmessungen an Wasser der von Cabrera angegebene Wert eingesetzt wird, unter der Annahme, daß das Wasser der beiden Autoren dieselbe magnetische Eigenschaft hat. Da aber das Wasser, das zu den eigenen Messungen benutzt wurde, sorgfältig destilliert war, dürfte dieser Fehler sicher innerhalb der Meßgenauigkeit liegen. Das Ansetzen der verdünnten Lösungen, sowie die Standardmessungen erfolgten mit demselben Wasser.

6. Die Atomsuszeptibilität

Um nun aus den an Lösungen gefundenen Werten der Molekularsuszeptibilität die Atomsuszeptibilität der einzelnen Ionen zu finden, muß der Gesamtwert richtig zwischen Anion und Kation aufgeteilt werden.

Es ist also:

$$\chi_m = \chi_{\text{Kat}} + \chi_{\text{An}}.$$

1) B. Cabrera, El Estado Actual de la Teoria del Magnetismo.

2) H. Königsberger, Ann. d. Phys. 6. S. 506. 1901; Wied. Ann. 66. S. 698. 1898.

Hierbei wird angenommen, daß die Werte, z. B. der Alkalionen, stets die gleichen sind, unabhängig davon, welches Halogenion vorhanden ist. Soweit die für unendliche Verdünnung berechneten Werte frei sind von fälschenden Einflüssen des Wassers oder einer gegenseitigen Beeinflussung der einzelnen Ionen, wird diese Annahme richtig sein.

Man könnte nun vermuten, daß eine Aufteilung rein analytisch möglich sei, wenn Werte für verschiedene Moleküle vorliegen, in deren einen Reihe die Halogene, in der anderen die Alkalien dieselben sind, es also auf alle Fälle möglich ist, die Anzahl der Unbekannten durch dieselbe Anzahl von Gleichungen zu decken. Es zeigt sich aber bei näherer Betrachtung, daß diese Gleichungen infolge einer Identität nicht unabhängig voneinander sind, so daß die Auflösung nach den Unbekannten mathematisch nicht möglich ist. Es ist daher nötig, zunächst in einem Fall eine Aufteilung vorzunehmen, die von bestimmten Annahmen ausgehen muß.

Am sichersten erscheint der Weg, den auch Joos¹⁾ eingeschlagen hat. Er geht von der Annahme aus, daß bei aufeinanderfolgenden Elementen die Ionen, in diesem Fall also Halogenion — Edelgas — und Alkaliion gleichen Bau der Elektronenhülle haben, und daß in dieser Reihe die Lineardimensionen der Elektronenbahnen umgekehrt mit der Kernladungszahl Z abnehmen. Da ferner die diamagnetische Suszeptibilität proportional ist der Summe der von allen Elektronenbahnen umschlossenen Fläche, so folgt weiter, daß bei Ionen aufeinanderfolgender Elemente vom Edelgastyp die Suszeptibilität umgekehrt dem Quadrat der Kernladungszahl, also mit $1/Z^2$ abnimmt.

Es ist nun naheliegend, daß bei einer derartigen Rechnung nicht die wahre Kernladungszahl Z , sondern eine um eine „Abschirmungszahl“ verminderte einzusetzen ist. Bei schweren Ionen geben die inneren (K- und L-)Elektronen keinen merklichen Beitrag mehr zur Suszeptibilität. Man kann den Beitrag, den z. B. die Elektronenhülle einer Neonkonfiguration noch beim Argon oder Xenon ausmacht, nach dem Vorschlag von Joos leicht abschätzen, und auf diese Weise angenäherte Werte für die Abschirmung bestimmen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß

1) G. Joos, Ztschr. f. Phys. 19. S. 347. 1923; 32. S. 835. 1926.

auf diese Weise die Aufteilung nicht so gut durchzuführen ist, als wenn man von der einfachen Annahme einer Proportionalität mit $1/Z^2$ ausgeht.

Die hier berührte Schwierigkeit fällt am wenigsten ins Gewicht, wenn man bei der Aufteilung von einer Substanz ausgeht, deren Ionen sich in der Kernladungszahl am wenigsten unterscheiden, also vom CsJ. Man kann dann weiter mit dem so bestimmten Wert für das Jodion aus den Jodiden die der übrigen Alkaliionen berechnen, und aus diesen wieder die Werte für das Cl- und Br-Ion. Man bekommt damit eine wichtige Kontrolle für die Zuverlässigkeit der Aufteilung, denn es muß sich z. B. für Br derselbe Wert bei der Berechnung aus LiBr, NaBr, KBr, RbBr und CsBr ergeben.

Bei der Aufteilung mit den neu gemessenen Werten zeigt sich jedoch, daß hier Abweichungen auftreten und die weitere Rechnung nur mit Mittelwerten möglich ist. Die Abweichungen, die unregelmäßig liegen, deuten darauf hin, daß einzelne Werte der Molekularsuszeptibilität ungenau sind; die Ursache mag vielleicht in geringen Verunreinigungen der Salze liegen. Die angedeutete Mittelung stößt aber auf Schwierigkeiten, denn wenn die erwähnte Kontrolle nicht stimmt, verändern sich wieder alle anderen Werte, wenn man statt vom CsJ bei der anfänglichen Aufteilung etwa vom RbBr ausgeht.

Es liegt nahe, diese Schwierigkeiten dadurch zu umgehen, daß man eine Mittelung bereits vor der Aufteilung vornimmt, d. h. die gemessenen Werte der Molekularsuszeptibilitäten an Hand irgendeiner einfachen Darstellung zu korrigieren. Da bei Ionen homologer Elemente ein Zusammenhang zwischen Suszeptibilität und Kernladungszahl Z zu erwarten ist, ist dies auch, sofern überhaupt einfache Additivität besteht, bei den Molekülen anzunehmen. Es wurde deshalb versucht, die Werte der Molekularsuszeptibilitäten in Abhängigkeit von der Summe der Kernladungszahlen der das Molekül bildenden Ionen in eine zusammenhängende Form zu bringen. Die Darstellung ist in Fig. 5 wiedergegeben.

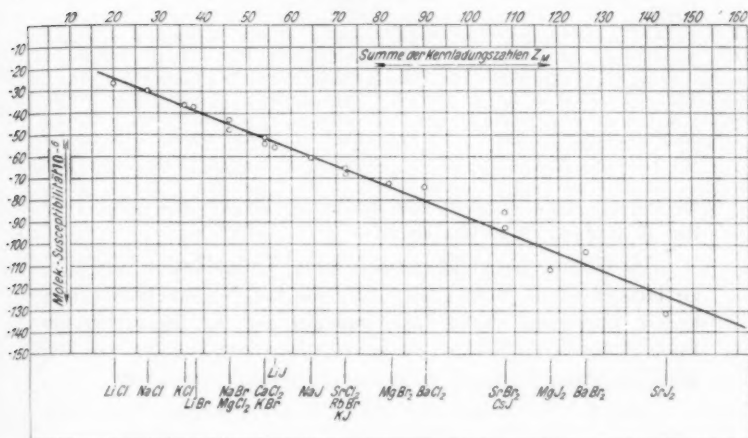
In erster Annäherung kann man also annehmen, daß eine lineare Abhängigkeit besteht, so daß die Molekularsuszeptibilität durch

$$(7) \quad -\chi_m = c_1 \cdot Z_M + c_2$$

gegeben ist, worin mit Z_M die Kernladungssumme des Moleküls bezeichnet ist. Aus der graphischen Darstellung in Fig. 5 entnimmt man die Zahlenwerte der Konstanten:

$$c_1 = 0,80 \cdot 10^{-6},$$

$$c_2 = 8,30 \cdot 10^{-6}.$$



Die Molekularsuszeptibilität der Alkali- und Erdalkalihalogenide in Abhängigkeit von ihrer Kernladungszahl

Fig. 5

Die folgende Tab. 4 gibt eine Übersicht, wie weit die gemessenen Werte und die nach Gleichung (7) mit den angegebenen Werten der Konstanten berechneten (bzw. aus Fig. 5 zu entnehmenden) voneinander abweichen. Die Differenzen betragen maximal etwa 10 Proz.; da die Reinheit der Präparate nicht ganz sicher ist, wäre dies vielleicht noch zulässig.

Immerhin darf nicht übersehen werden, daß Abweichungen von der Geraden vorkommen, die anscheinend nicht zufällig, sondern systematisch sind. So zeigen im besonderen in den Erdalkaliverbindungen bei großen Werten von Z_M die Jodide auffallend kleinere, die Bromide größere Werte als die Gleichung (7) erwarten läßt. Der Grund dieser Abweichungen, soweit sie wirklich reell sind, könnte vielleicht in einer wechselseitigen Beeinflussung der Ionen des Salzes und des Wassers

Tabelle 4

Salz	$\chi_m \cdot 10^6$ gem.	$\chi_m \cdot 10^6$ ber.	Salz	$\chi_m \cdot 10^6$ gem.	$\chi_m \cdot 10^6$ ber.
LiCl	-26,8	-24,4	CsJ	-92,5	-95,0
MgCl	-30,0	-30,8	MgCl ₂	-49,7	-45,2
KCl	-36,2	-37,2	CaCl ₂	-51,2	-51,7
LiBr	-37,3	-38,8	SrCl ₂	-66,0	-66,1
NaBr	-43,2	-45,2	BaCl ₂	-74,0	-80,6
KBr	-52,6	-51,7	MgBr ₂	-72,2	-74,1
RbBr	-65,1	-66,1	SrBr ₂	-85,3	-95,0
LiJ	-55,6	-53,3	BaBr ₂	-103,6	-109,5
NaJ	-60,4	-59,7	MgJ	-111,4	-103,0
KJ	-67,8	-66,1	SrJ	-131,1	-123,9

zu suchen sein. Damit wäre natürlich die strenge Additivität der Aufteilung in Frage gestellt.

Es dürfte zweckmäßig sein, diese Komplikation zunächst zu unterdrücken, zumal ihre Realität nicht ganz sicher und ihre Deutung schwierig ist. Deshalb soll im folgenden die lineare Beziehung (7) als exakt richtig vorausgesetzt werden; die Aufteilung ist dann widerspruchsfrei leicht möglich.

Die beiden Seiten der Gleichung (7) setzen sich rein additiv zusammen aus den Einzelwerten der beteiligten Ionen. Da sie für beliebige Wertepaare der Kernladungen von Anion und Kation erfüllt sein soll, folgt, daß auch die Suszeptibilität der einzelnen Ionensorten linear von der Kernladung Z abhängen muß, und zwar mit der gleichen Neigung der Geraden. Es ergibt sich also die Beziehung:

$$(8) \quad -\chi_{\text{Ion}} = c_1 \cdot Z + c'_2.$$

Der zu einer bestimmten Ionenart gehörende Wert der Konstanten c'_2 ist durch eine einmalige Aufteilung zu bestimmen.

Ausgehend vom CsJ, und zwar von dem korrigierten Werte $\chi_m = -95,0$ nach Tabelle 4 ergibt sich bei Aufteilung umgekehrt proportional dem Quadrat der Kernladungszahlen:

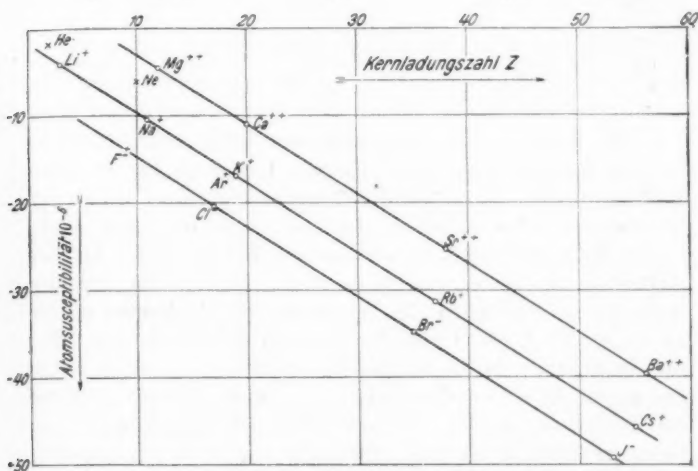
$$\text{Cs}^+ = -45,75 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{J}^- = -49,25 \cdot 10^{-6}.$$

Hieraus lassen sich dann unmittelbar die Werte der Konstanten c'_2 für die Halogen- und Alkaliionen berechnen, ferner

sodann aus der Differenz gegen die Größe c_2 , auch der Wert für die Erdalkalitionen. Man findet so:

Halogenion	Alkaliion	Erdalkaliumion
c_2' 6,70	1,60	-5,10
$\times 10^{-6}$		



Die Atomsuszeptibilität der Halogene, Alkali- und Erdalkalimetalle in Abhängigkeit von ihrer Kernladungszahl

Fig. 6

Die Suszeptibilität der weiteren Ionen läßt sich nun entweder subtraktiv, wie oben angegeben, aus den Molekularsuszeptibilitäten berechnen, indem man etwa von dem Wert für das Jodion ausgeht, oder auch rein rechnerisch nach der Gleichung (8). Beides muß natürlich zum gleichen Resultat führen; die Ergebnisse sind in Tab. 5 zusammengestellt und in Fig. 6 graphisch veranschaulicht. Dort sind zum Vergleich auch die letzten Meßresultate von Wills und Hector¹⁾ an den Edelgasen eingetragen. Sie sollten zwischen den Reihen der Halogen- und Alkaliionen liegen. Die Werte für He und Ne weichen zwar wesentlich von dieser Erwartung ab, aber es ist zu bedenken, daß die Messung derart geringer Suszeptibilitäten an Gasen schwierig und entsprechend ungenau ist.

1) A. P. Wills und G. Hector, Phys. Rev. 23. S. 209. 1924.

Tabelle 5
Suszeptibilitäten der Ionen ($\times 10^6$)

Halogenionen		Alkaliionen		Erdalkalitionen	
—	—	Li ⁺	— 4,0	Be ⁺⁺	—
F [—]	(— 13,9)	Na ⁺	— 10,4	Mg ⁺⁺	— 4,5
Cl [—]	— 20,4	K ⁺	— 16,9	Ca ⁺⁺	— 11,0
Br [—]	— 34,8	Rb ⁺	— 31,3	Zr ⁺⁺	— 25,4
J [—]	— 49,25	Cs ⁺	— 45,75	Ba ⁺⁺	— 39,9

Die Werte für die Halogen- bzw. Alkaliionen lassen erkennen, daß die Proportionalität mit $1/Z^2$ auch für Br[—] und Rb⁺ noch gut, für Cl[—] und K⁺ noch angenähert erfüllt ist. Würde man also nicht von CsJ, sondern von einem dieser beiden Salze ausgehen, so würden sich bei derselben Art der Aufteilung keine wesentlich abweichenden Zahlen ergeben. Andererseits erscheinen die Werte der Erdalkalitionen relativ zu klein, der Abstand von der Geraden der Alkaliionen sollte für sie kleiner sein als für die Halogenionen, während Fig. 6 das umgekehrte Verhalten zeigt. Es dürfte dies vielleicht auf die Beeinflussung des Wassers durch die stark geladenen Ionen zurückzuführen sein. So ergibt sich auch durch Extrapolation für das Be⁺⁺ ein positiver Wert¹⁾ von $+1,9 \cdot 10^{-6}$; allerdings muß es wohl als zweifelhaft erscheinen, ob man eine solche geradlinige Extrapolation hier ausführen darf. Mit größerer Sicherheit ist sie wohl in der Reihe der Halogene gestattet, wo sich dann für das Flurion der in Tab. 5 angegebene Wert von $-13,9 \cdot 10^{-6}$ ergibt.

Zusammenfassung

Es wurde mit einer Differentialmethode (drehbares Stäbchen im inhomogenen Felde) die diamagnetische Suszeptibilität der Alkali- und Erdalkalihalogenide in wäßriger Lösung gemessen. Es hat sich gezeigt, daß die Suszeptibilität der Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration im ganzen durchmessenen Bereiche eine lineare Funktion ergibt, daß also eine wesentliche gegenseitige Beeinflussung der Ionen in der Lösung nicht bemerkbar ist.

1) Im Gegensatz zu früheren Resultaten (G. Joos, a. a. O.) erscheint hier der Wert des Li⁺ als negativ.

Für die Molekularsuszeptibilitäten ergeben sich Werte, welche teilweise von denen früherer Messungen abweichen. Sie lassen sich für alle Salze zusammenfassen in Abhängigkeit von der Summe der Kernladungszahlen der das Molekül bildenden Ionen, wobei sich angenähert eine einfache lineare Funktion ergibt.

Aus den nach dieser Funktion korrigierten Werten werden schließlich die Suszeptibilitäten der einzelnen Ionen berechnet, unter der Voraussetzung, daß sich die Molekularsuszeptibilität rein additiv aus ihnen zusammensetzt.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom April 1925 bis März 1927 im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in München durchgeführt.

Hrn. Geheimrat Prof. Dr. Zenneck, der mich durch seine wertvollen Ratschläge, sowie durch Bereitstellung der Mittel in liebenswürdiger Weise unterstützt hat, möchte ich an dieser Stelle nochmals meinen Dank aussprechen. Besonders verpflichtet bin ich weiterhin Hr. Dr. Kulenkampff für seine weitgehende Unterstützung, wofür ich ihm auch hier nochmals danken möchte.

München, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

(Eingegangen am 4. November 1928.)

Bemerkung
zum Diamagnetismus der edelgasartigen Ionen
Von Helmuth Kulenkampff

Die neuen Messungen der Suszeptibilität der Alkali- und Erdalkali-Halogenverbindungen, über die K. Ikenmeyer in der vorstehenden Arbeit berichtet, haben zu der Folgerung geführt, daß die Suszeptibilität χ der Ionen einer homologen Reihe linear von der Kernladungszahl Z abhängt: Es ist also [Gleichung (8) in der Arbeit von Ikenmeyer]:

$$-\chi = c_1 \cdot Z + c_2';$$

darin nimmt die Konstante c_2' verschiedene Werte an für die Halogen- bzw. Alkali- und Erdalkaliionen, während die Neigung der Geraden (c_1) in den drei Reihen die gleiche ist. Es ist dies angenähert in Übereinstimmung mit einem Resultat, welches bereits früher Joos¹⁾ aus älteren Daten (Königsberger) abgeleitet hat. Auch er fand eine lineare Abhängigkeit, jedoch mit abweichenden und weniger sicheren Zahlenwerten der Konstanten, sowie mit verschiedener Neigung der Geraden.

Der aus den Messungen von Ikenmeyer abgeleitete Zahlenwert der Konstanten $c_1 = 0,803 \cdot 10^{-6}$ scheint mir nun eine einfache Bedeutung zu haben, auf die ich hier kurz hinweisen möchte.

Nach der Langevinschen Theorie²⁾ ist die Suszeptibilität gegeben durch die Gleichung

$$-\chi = \frac{e^2 L}{6 m c^2} \cdot \sum_i r_i^2 = \frac{e^2 L}{6 m c^2} \cdot Z_E \cdot \bar{r}^2.$$

1) G. Joos, Ztschr. f. Phys. 19. S. 347. 1923; 32. S. 835. 1925.

2) Es ist hier der von Pauli abgeleitete Faktor $1/6$, statt des Wertes $1/12$ der ursprünglichen Langevinschen Theorie, eingesetzt, der bei freien Ionen, die eine Larmorpräzession ausführen können, sicher richtig ist. Vgl. dazu den Artikel von K. F. Herzfeld im Scheel-Geigerschen Handbuch der Physik 22. S. 496.

Darin haben e , m und c die übliche Bedeutung, L ist die Loschmidtsche Zahl und r_i der Kernabstand des i -ten Elektrons; unter \bar{r}^2 sei der Mittelwert über alle Elektronen, gleichgültig welcher Schale sie angehören, verstanden. Für die Zahl der Elektronen ist hier Z_E geschrieben, um die Größe von der bei Ikenmeyer benutzten Kernladungszahl Z zu unterscheiden. Der Übergang von Z auf Z_E läßt sich in der empirischen Formel ersichtlich durch eine einfache Änderung des betreffenden Zahlenwertes für die Konstante c_2' bewerkstelligen.

Vernachlässigt man nun zunächst einmal den Einfluß dieses konstanten Gliedes, so zeigt der Vergleich der empirischen Formel mit der Theorie, daß in erster (jedoch nur für die Alkaliionen einigermaßen erfüllter) Annäherung der Mittelwert \bar{r}^2 von Z_E unabhängig ist; setzt man den Zahlenwert für c_1 ein, so erhält man

$$\bar{r}^2 = 0,282 \cdot 10^{-16} = (0,531 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^2.$$

Man findet also sehr genau den Radius a_1 der Grundbahn im Bohrschen Wasserstoffatom ($a_1 = 0,532 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$). Es war natürlich zu erwarten, daß sich ein Wert dieser Größenordnung ergibt; die zahlenmäßige Übereinstimmung ist aber offenbar nicht zufälliger Natur, denn der Fig. 5 in der Arbeit von Ikenmeyer ist zu entnehmen, daß trotz der Streuung der Meßwerte der Zahlenwert für c_1 ohne nennenswerte Unsicherheit zu bestimmen ist.

Die empirisch gefundene Neigung der Geraden ist also allein durch universelle Größen darstellbar und die Ladungsverteilung in der Elektronenhülle in einfacher Weise auf die des Wasserstoffatoms zu beziehen. Berücksichtigt man nämlich jetzt das konstante Glied c_2' , so lassen sich durch eine einfache Umrechnung die bei Ikenmeyer angegebenen Gleichungen auf die folgende Form bringen, die vielleicht für manche Betrachtungen nützlich ist:

$$\bar{r}^2 = a_1^2 \left(1 + \frac{c_2' - c_1}{c_1} \cdot \frac{1}{Z_E} \right) = a_1^2 \left(1 + \frac{7,35}{Z_E} \right) \quad (\text{Halogenionen})$$

bzw.

$$= a_1^2 \left(1 + \frac{c_2' + c_1}{c_1} \cdot \frac{1}{Z_E} \right) = a_1^2 \left(1 + \frac{3,0}{Z_E} \right) \quad (\text{Alkaliionen})$$

$$= a_1^2 \left(1 + \frac{c_2' + 2c_1}{c_1} \cdot \frac{1}{Z_E} \right) = a_1^2 \left(1 - \frac{4,35}{Z_E} \right) \quad (\text{Erdalkaliionen}).$$

Die hier auftretenden Zahlenwerte sind noch abhängig davon, ob die gewählte Art der Aufteilung der gemessenen Molekularsuszeptibilitäten die richtige ist, im Gegensatz zu dem Werte c_1 , der hierdurch nicht beeinflußt wird. Es kann sich ferner in ihnen wohl auch noch eine gegenseitige Beeinflussung (Deformation) der Ionen und des Lösungsmittels (Wasser) geltend machen, so daß die Frage offen bleiben muß, ob auch diesen Zahlenwerten eine allgemeine Bedeutung zukommt.

München, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, 11. November 1928.

(Eingegangen 15. November 1928)

**Genauere Berechnung
des Wien'schen Spannungseffektes bei Elektrolyten
Von M. Blumentritt**

(Mit 1 Figur)

1. Einleitung

Wie früher von G. Joos und Verf.¹⁾ ausführlich begründet wurde, läßt sich der von M. Wien entdeckte Spannungseffekt bei Elektrolyten²⁾ zurückführen auf die Veränderlichkeit der Debyeschen Ionenkräfte. Geht man von der Debyeschen Theorie der Leitfähigkeit in ihrer einfachsten Form aus, wie sie von Debye und Hückel³⁾ für kleine äußere Felder ausgearbeitet wurde, so kann die Änderung der Leitfähigkeit mit der äußeren Feldstärke, die durch die höheren Glieder der nicht linearen Debye-Hückelschen Differentialgleichungen bedingt ist, noch nicht für alle Elektrolyte mit den Wien'schen experimentellen Ergebnissen in Übereinstimmung gefunden werden.

Diese Differenzen sind auf die teilweise Vernachlässigung der Brownschen Molekularbewegung in der Debye-Hückelschen Theorie zurückzuführen. Ihre Berücksichtigung liefert eine genauere Theorie der Leitfähigkeit verdünnter Elektrolyte, welche von Onsager⁴⁾ ebenfalls nur für kleine äußere Felder entwickelt wurde. Aus den Onsagerschen nicht-linearen Differentialgleichungen erhält man nun die Änderung der Leitfähigkeit mit der äußeren Feldstärke ganz entsprechend wie aus den Debye-Hückelschen durch Berücksichtigung höherer Glieder.

1) G. Joos u. M. Blumentritt, Phys. Ztschr. 28. S. 836. 1927; G. Joos, Phys. Ztschr. 29. S. 755. 1928; M. Blumentritt, Ann. d. Phys. 85. S. 812. 1928.

2) M. Wien, Ann. d. Phys. 83. S. 327. 1927 u. 85. S. 795. 1928.

3) P. Debye u. E. Hückel, Phys. Ztschr. 24. S. 305. 1923.

4) L. Onsager, Phys. Ztschr. 28. S. 277. 1927.

Nach Debye sind zwei verschiedene Arten von Kräften zwischen den Ionen zu unterscheiden, welche eine Änderung der Leitfähigkeit bewirken: Relaxationskraft der Ionenatmosphäre und elektrophoretische Kraft.

Einen Überblick über das Verhalten der Debye'schen Bremskräfte mit wachsender äußerer Feldstärke gewinnt man mit Hilfe der Theorie von Debye und Falkenhagen¹⁾ über die Dispersion der Leitfähigkeit verdünnter Elektrolyte. Danach kann sich mit wachsender Feldstärke und damit steigender Geschwindigkeit der Ionen die Ionenatmosphäre wegen ihrer endlichen Relaxationszeit nicht mehr voll ausbilden, so daß eine Verminderung der Relaxations- und der elektrophoretischen Kraft mit der Feldstärke und ein Anstieg der Leitfähigkeit die Folge ist. Bei unendlich großer Feldstärke kann sich die Ionenatmosphäre überhaupt nicht mehr ausbilden. Es verschwinden also beide Bremskräfte und auf das Ion wirkt nur das äußere Feld. Daher muß bei unendlich großer Feldstärke die Leitfähigkeit dieselbe sein wie bei kleiner Feldstärke, aber unendlich hoher Verdünnung.

Auch die von M. Wien experimentell gefundenen Leitfähigkeitskurven zeigen dieses Verhalten. Die Leitfähigkeit steigt mit der Feldstärke an, um sich einem Grenzwert, nämlich der Leitfähigkeit bei unendlich hoher Verdünnung, Λ_∞ , zu nähern.

Im folgenden soll die Relaxationskraft und die elektrophoretische Kraft unter Berücksichtigung der Brownschen Molekularbewegung der Ionen nach Onsager in höherer Näherung berechnet werden, aus der sich dann eine Änderung der Leitfähigkeit mit der äußeren Feldstärke ergibt.

2. Die Relaxationskraft

Da die Relaxationskraft aus dem Potential der Ionenatmosphäre abgeleitet wird, ist zunächst die Ionenverteilung und daraus das Potential der Ionenatmosphäre zu bestimmen. Sind in einem Elektrolyten Ionen der Sorten $1 \dots s$ mit den Ladungen $e_1 \dots e_s$ vorhanden, so sei

1) P. Debye u. H. Falkenhagen, Phys. Ztschr. 29. S. 121, 401. 1928.

n_j die durchschnittliche Konzentration eines Ions der Sorte j ,
 n_{ji} " " " " " " "
in der Umgebung eines Ions der Sorte j .

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß im Volumelement dS_1 ein Ion der Sorte j und gleichzeitig in einem 2. Volumelement dS_2 ein Ion von der Sorte i ist, wird gegeben durch

$$(1) \quad f_{ji}(\mathbf{r}) = n_j n_{ji}(\mathbf{r}) = n_i n_{ij}(-\mathbf{r}) = f_{ij}(-\mathbf{r}),$$

wobei r den Vektor von dS_1 nach dS_2 bedeutet. (Vgl. Fig. 1)

Die Verteilungsfunktion (1) berücksichtigt die Wechselwirkung zwischen dem Ion der Sorte j in dS_1 und dem der Sorte i in dS_2 , so daß nicht mehr wie bei Debye und Hückel das herausgegriffene Ion eine Sonderstellung einnimmt.

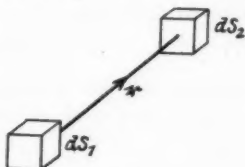



Fig. 1

In 0. Näherung ist die Verteilungsfunktion und das Potential ψ_j der Ionenatmosphäre unabhängig von der Richtung von r , also nur eine Funktion der skalaren Größe r :

$$(2) \quad f_{ji}^0(r) = n_i n_j \left(1 + \frac{e_i \psi_j^0}{kT} \right),$$

$$(3) \quad \psi_j^0 = \frac{e_j}{D} \frac{e^{-\kappa r}}{r}.$$

Dabei ist

k die Boltzmannsche Konstante,

T die absolute Temperatur,

D die Dielektrizitätskonstante,

α ist definiert durch

$$(4) \quad x^2 = \frac{4\pi}{DkT} \sum_i n_i e_i^2.$$

$1/\kappa$ ist eine Länge und gibt die Entfernung vom Ion an, in der das Potential der Ionenatmosphäre auf den e^{ten} Teil gesunken ist. Die Verteilungsfunktion $f_{ji}^{(0)}(2)$ ist nur für so kleine

Konzentrationen gültig, für die man in $f_{ji}^0 = n_i n_j e^{-\frac{e_i \psi_j}{kT}}$ die Reihenentwicklung der e -Funktion nach den beiden 1. Gliedern abbrechen kann. Man hat sich also auf kleine Konzentrationen zu beschränken.

In 1. Näherung sind die beiden Größen f_{ji}^{-1} und ψ_j^{-1} linear und homogen von der äußeren Feldstärke \mathcal{E} abhängig und besitzen nach Onsager die Form

$$(5) \quad (\mathcal{E} \cdot \mathbf{r}) \cdot R(r).$$

In der 2. Näherung findet man Zusatzfunktionen, die die Feldstärke quadratisch und homogen enthalten. Die einfachste Form der skalaren Funktionen f_{ji} und ψ_j in 2. Näherung ist

$$(6) \quad \mathcal{E}^2 R_1(r) + (\mathcal{E} \mathbf{r})^2 R_2(r),$$

und in 3. Näherung

$$(7) \quad \mathcal{E}^2 (\mathcal{E} \mathbf{r}) \cdot R_3(r) + (\mathcal{E} \mathbf{r})^3 R_4(r).$$

Daraus erkennt man bereits, daß alle geraden Näherungen symmetrisch sind in bezug auf \mathbf{r} , so daß

$$(8a) \quad f_{ji}(\mathbf{r}) = f_{ji}(-\mathbf{r}) = f_{ij}(\mathbf{r}) \quad \text{nach (1),}$$

$$(9a) \quad \psi_j(\mathbf{r}) = \psi_j(-\mathbf{r}),$$

während alle ungeraden Näherungen unsymmetrisch sind, also

$$(8b) \quad f_{ji}(\mathbf{r}) = -f_{ji}(-\mathbf{r}) = -f_{ij}(\mathbf{r}) \quad \text{nach (1),}$$

$$(9b) \quad \psi_j(\mathbf{r}) = -\psi_j(-\mathbf{r}).$$

Aus (8b) ergibt sich sofort für $i = j$

$$f_{ii} = f_{jj} = 0.$$

Unsymmetrische Zusatzkräfte können nur den ungeraden Näherungen entsprechen, die ungerade Potenzen der äußeren Feldstärke enthalten. Ventilwirkungen sind damit ausgeschlossen.

Aus der Poissonschen Gleichung

$$(10) \quad n_j \Delta \psi_j = -\frac{4\pi}{D} \sum e_i f_{ji}$$

und (8b) erkennt man, daß die aus ψ_j abgeleiteten unsymmetrischen Zusatzkräfte $-\text{grad } \psi_j$ der elektrostatischen Grundgleichung

$$\sum_{j=1}^n n_j e_j \text{grad } \psi_j = 0$$

genügen, wenn man die Randbedingungen, die in Endlichkeitsforderungen bestehen, beachtet.

Im folgenden wollen wir uns zur Vereinfachung auf Elektrolyte mit nur zwei Ionensorten beschränken. Für die Ver-

teilungsfunktion f_{ji} und das Ionenpotential ψ_1 bezüglich ψ_2 stellt Onsager die Differentialgleichung auf

$$(11) \left\{ \begin{array}{l} \omega_i \{e_i [\mathfrak{E} \operatorname{grad} f_{ji}(\mathbf{r})] - n_i n_j e_i \Delta \psi_j(\mathbf{r}) - k T \Delta f_{ji}(\mathbf{r})\} \\ + \omega_j \{e_j [\mathfrak{E} \operatorname{grad} f_{ij}(-\mathbf{r})] - n_j n_i e_j \Delta \psi_i(-\mathbf{r}) \\ - k T \Delta f_{ij}(-\mathbf{r})\} = 0 \end{array} \right. \quad i, j = 1, 2$$

$\omega_i = \frac{1}{\eta_i}$ ist der reziproke Wert der Reibungskonstante des Ions der Sorte i .

Nun folgt aus (8a) und (8b) für gerade und ungerade Näherungen

$$\Delta f_{ij}(-\mathbf{r}) = \Delta f_{ji}(\mathbf{r}), \quad \operatorname{grad} f_{ij}(-\mathbf{r}) = -\operatorname{grad} f_{ji}(\mathbf{r}).$$

Aus (9a) ergibt sich für alle geraden Näherungen

$$\Delta \psi_j(-\mathbf{r}) = + \Delta \psi_j(\mathbf{r}),$$

während für alle ungeraden Näherungen gilt

$$\Delta \psi_j(-\mathbf{r}) = - \Delta \psi_j(\mathbf{r}).$$

Da nur Elektrolyte mit zwei verschiedenen Ionensorten betrachtet werden sollen, läßt sich das Gleichungssystem (11) bedeutend vereinfachen. Für alle geraden Näherungen folgt aus (8a) und (11)

$$f_{11} = f_{22} = 0, \quad f_{12} = f_{21}.$$

Die Poissonsche Gleichung (10) liefert dann

$$\psi_1 = - \psi_2.$$

Für alle ungeraden Näherungen ist nach (8b)

$$f_{11} = f_{22} = 0, \quad f_{12} = -f_{21},$$

und nach (10)

$$\psi_1 = \psi_2.$$

Dann läßt sich das Gleichungssystem (11) schreiben

$$(12) \Delta f_{12} = - \frac{n_1 n_2}{k T} \frac{e_2 \omega_2 - e_1 \omega_1}{\omega_1 + \omega_2} \Delta \psi_1 - \frac{e_2 \omega_2 - e_1 \omega_1}{\omega_1 + \omega_2} \frac{\partial f_{12}}{\partial x} \cdot X,$$

wenn man beachtet, daß für alle geraden Näherungen

$$(13) \quad \psi_2 = - \psi_1, \quad f_{12} = f_{21},$$

dagegen für alle ungeraden Näherungen

$$(14) \quad \psi_2 = \psi_1, \quad f_{12} = -f_{21}$$

ist. Dazu kommt noch die Poissonsche Gleichung

$$(15) \quad n_1 \Delta \psi_1 = -\frac{4\pi}{D} e_2 f_{12}.$$

Onsager löste das Gleichungssystem (12), (15) in 1. Näherung, indem er in Gleichung (12) rechts für f_{12} den Näherungswert (2)

$$f_{ji}^0 = n_i \cdot n_j \left(1 - \frac{e_i e_j}{DkT} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \right)$$

einsetzt. Er findet

$$(16) \quad \psi_1^I = \frac{e_1 e_2 X}{DkT} \frac{\kappa_1^2}{x^2 - \kappa_1^2} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{1 - e^{-\kappa_1 r}}{\kappa_1^2 r} - \frac{1 - e^{-\kappa r}}{x^2 r} \right\}$$

mit

$$(17) \quad \kappa_1^2 = \frac{4\pi}{DkT} \frac{n_1 e_1^2 \omega_1 + n_2 e_2^2 \omega_2}{\omega_1 + \omega_2},$$

eine Lösung, welche den vorgeschriebenen Randbedingungen genügt. Das Potential der Ionenatmosphäre muß nämlich

1. im Unendlichen verschwinden,

2. für $r=0$ mit seiner Feldstärke -grad ψ und seiner Ladungsdichte proportional $\Delta \psi$ endlich bleiben. Diesem Zusatzpotential ψ_1 entspricht eine Feldstärke proportional dem äußeren Felde X , die in der Nähe des betrachteten Ions dem äußeren Feld entgegen gerichtet ist und daher bremsend wirkt.

In höherer Näherung ergeben sich dagegen Zusatzkräfte, welche nicht mehr linear von der äußeren Feldstärke abhängen und daher für den Wienschen Effekt maßgebend sind. Ihre Berechnung ist das Ziel der vorliegenden Arbeit.

3. Höhere Näherungen der Relaxationskraft

Zur Berechnung der 2. Näherung setzt man in Gleich. (12) für f_{12} rechts den 1. Näherungswert ein:

$$f_{12}^I = \frac{n_1 n_2 e_1 e_2 X}{D(k^2 T^2)(x^2 - \kappa_1^2)} \frac{e_2 \omega_2 - e_1 \omega_1}{\omega_1 + \omega_2} \left\{ -\left(\frac{1}{r^2} + \frac{\kappa_1}{r} \right) e^{-\kappa_1 r} + \left(\frac{1}{r^2} + \frac{\kappa}{r} \right) e^{-\kappa r} \right\} \cos \vartheta = g_{12}(r) \cdot \cos \vartheta.$$

Mit diesem Wert lautet die Differentialgleichung (12) für f_{12} und ψ_1 in 2. Näherung

$$\Delta f_{12}^{\text{II}} = - \frac{n_1 n_2}{k T} \frac{e_2 \omega_2 - e_1 \omega_1}{\omega_1 + \omega_2} \Delta \psi_1^{\text{II}} + \frac{e_2 \omega_2 - e_1 \omega_1}{\omega_1 + \omega_2} X \cdot \left\{ \left(g'_{12} - \frac{g_{12}}{r} \right) \cos^2 \vartheta + \frac{g_{12}}{r} \right\},$$

f_{12}^{II} kann man in 2 Summanden zerlegen

$$(18) \quad f_{12}^{\text{II}} = - \frac{n_1 n_2}{k T} \cdot \frac{e_2 \omega_2 - e_1 \omega_1}{\omega_1 + \omega_2} \psi_1^{\text{II}} + \mu_{12}^{\text{II}},$$

wobei μ_{12}^{II} der Gleichung gehorchen muß

$$\Delta \mu_{12}^{\text{II}} = \frac{e_2 \omega_2 - e_1 \omega_1}{\omega_1 + \omega_2} X \left\{ \left(g'_{12} - \frac{g_{12}}{r} \right) \cos^2 \vartheta + \frac{g_{12}}{r} \right\}.$$

Man macht daher für μ_{12}^{II} den Ansatz

$$(19) \quad \mu_{12}^{\text{II}} = R_0 + R_2 \cos^2 \vartheta,$$

und findet für R_0 und R_2 die Differentialgleichungen

$$R_0'' + \frac{2R_0'}{r} + \frac{2R_2}{r^2} = \alpha \left\{ - \left(\frac{1}{r^3} + \frac{x_1}{r^2} \right) e^{-x_1 r} + \left(\frac{1}{r^3} + \frac{x}{r^2} \right) e^{-x r} \right\}$$

$$R_2'' + \frac{2R_2'}{r} - \frac{6R_2}{r^2} = \alpha \left\{ \left(\frac{3}{r^3} + \frac{3x_1}{r^2} + \frac{x_1^2}{r} \right) e^{-x_1 r} - \left(\frac{3}{r^3} + \frac{3x}{r^2} + \frac{x^2}{r} \right) e^{-x r} \right\}$$

mit

$$(20) \quad \alpha = \frac{n_1 n_2 e_1 e_2 X^2}{D (k^3 T^3) (x^2 - x_1^2)} \left(\frac{e_2 \omega_2 - e_1 \omega_1}{\omega_1 + \omega_2} \right)^2.$$

Die Lösungen, die den Grenzbedingungen genügen, das heißt für $r = 0$ endlich bleiben und im Unendlichen verschwinden, sind

$$(21) \quad \begin{cases} R_0 = \alpha \left\{ - \left(\frac{1}{x_1^2 r^3} + \frac{1}{x_1 r^2} \right) e^{-x_1 r} \right. \\ \left. + \left(\frac{1}{x^2 r^3} + \frac{1}{x r^2} \right) e^{-x r} + \frac{x^2 - x_1^2}{x^2 x_1^2 r^3} \right\} \end{cases}$$

$$(22) \quad \begin{cases} R_2 = \alpha \left\{ \left(\frac{3}{x_1^2 r^3} + \frac{3}{x_1 r^2} + \frac{1}{r} \right) e^{-x_1 r} \right. \\ \left. - \left(\frac{3}{x^2 r^3} + \frac{3}{x r^2} + \frac{1}{r} \right) e^{-x r} - 3 \frac{x^2 - x_1^2}{x^2 x_1^2 r^3} \right\}. \end{cases}$$

Das Zusatzpotential ψ_1^{II} berechnet sich aus der Poisson'schen Differentialgleichung (15). Ersetzt man f_{12} durch den 2. Näherungswert (18) und μ_{12}^{II} nach (19), so erhält man für ψ_1^{II}

$$\Delta \psi_1^{\text{II}} - x_1^2 \psi_1^{\text{II}} = - \frac{4\pi}{D} e_2 (R_0 + R_2 \cos^2 \vartheta)$$

mit x_1^2 nach Formel (17).

Man macht jetzt für ψ_1^{II} den Ansatz

$$(23) \quad \psi_1^{\text{II}} = \varphi_0(r) + \varphi_2(r) \cos^2 \vartheta.$$

Dann lauten die Differentialgleichungen für φ_0 und φ_2

$$\begin{aligned} \varphi_0'' + \frac{2\varphi_0'}{r} + \frac{2\varphi_2}{r^2} - \kappa_1^2 \varphi_0 &= \beta \left\{ \left(\frac{1}{\kappa_1^2 r^3} + \frac{1}{\kappa_1 r^2} \right) e^{-\kappa_1 r} - \left(\frac{1}{\kappa^2 r^3} + \frac{1}{\kappa r^2} \right) e^{-\kappa r} - \frac{\kappa^2 - \kappa_1^2}{\kappa^2 \kappa_1^2 r^3} \right\} \\ \varphi_2'' + \frac{2\varphi_2'}{r} - \frac{6\varphi_2}{r^2} - \kappa_1^2 \varphi_2 &= \beta \left\{ - \left(\frac{3}{\kappa_1^2 r^3} + \frac{3}{\kappa_1 r^2} + \frac{1}{r} \right) e^{-\kappa_1 r} \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{3}{\kappa_1^2 r^3} + \frac{3}{\kappa_1 r^2} + \frac{1}{r} \right) e^{-\kappa r} + 3 \frac{\kappa^2 - \kappa_1^2}{\kappa^2 \kappa_1^2 r^3} \right\} \end{aligned}$$

mit

$$(24) \quad \beta = \frac{e_1 e_2}{D k^2 T^2} \frac{e_2 \omega_2 - e_1 \omega_1}{\omega_1 + \omega_2} \frac{\kappa_1^2}{\kappa^2 - \kappa_1^2} X^2.$$

Die den Randbedingungen genügenden Lösungen sind

$$(25) \quad \left\{ \begin{aligned} \varphi_0 &= \frac{\beta}{\kappa^2 - \kappa_1^2} \left\{ \left(\frac{1}{\kappa^2 r^3} + \frac{1}{\kappa r^2} \right) e^{-\kappa r} \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{\kappa^2 - 2\kappa_1^2}{\kappa_1^4 r^3} + \frac{\kappa^2 - 2\kappa_1^2}{\kappa_1^3 r^2} + \frac{\kappa^2 - \kappa_1^2}{2\kappa_1^2 r} \right) e^{-\kappa_1 r} - \frac{(\kappa^2 - \kappa_1^2)^2}{\kappa^2 \kappa_1^4 r^3} \right\} \end{aligned} \right.$$

$$(26) \quad \left\{ \begin{aligned} \varphi_2 &= \frac{\beta}{\kappa^2 - \kappa_1^2} \left\{ \left(\frac{3}{\kappa^2 r^3} + \frac{3}{\kappa r^2} + \frac{1}{r} \right) e^{-\kappa r} \right. \\ &\quad + \left(\frac{3\kappa^2 - 6\kappa_1^2}{\kappa_1^4 r^3} + \frac{3\kappa^2 - 6\kappa_1^2}{\kappa_1^3 r^2} + \frac{1,5\kappa^2 - 2,5\kappa_1^2}{\kappa_1^2 r} \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{\kappa^2 - \kappa_1^2}{2\kappa_1} \right) e^{-\kappa_1 r} - 3 \frac{(\kappa^2 - \kappa_1^2)^2}{\kappa^2 \kappa_1^4 r^3} \right\}. \end{aligned} \right.$$

Eine unsymmetrische Zusatzkraft zu der von Onsager in 1. Näherung berechneten Relaxationskraft liefert erst die 3. Näherung, die jetzt bestimmt werden soll. Man setzt dazu in die Grundgleichung (12) für f_{12} rechts den 2. Näherungswert (18) ein. Es ergibt sich dann in 3. Näherung die Differentialgleichung

$$\begin{aligned} \Delta f_{12}^{\text{III}} &= - \frac{n_1 n_2}{k T} \frac{\omega_2 e_2 - e_1 \omega_1}{\omega_1 + \omega_2} \Delta \psi^{\text{III}} + \frac{e_2 \omega_2 - e_1 \omega_1}{\omega_1 + \omega_2} X \\ &\quad \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left\{ - \frac{n_1 n_2}{k T} \frac{e_2 \omega_2 - e_1 \omega_1}{\omega_1 + \omega_2} (\varphi_0 + \varphi_2 \cos^2 \vartheta) \right. \\ &\quad \left. + R_0 + R_2 \cos^2 \vartheta \right\}, \end{aligned}$$

f_{12}^{III} zerfällt genau wie f_{12}^{II} in 2 Summanden

$$(27) \quad f_{12}^{\text{III}} = - \frac{n_1 n_2}{k T} \frac{\omega_2 e_2 - e_1 \omega_1}{\omega_1 + \omega_2} \psi^{\text{III}} + \mu^{\text{III}}.$$

Für μ^{III} macht man den Ansatz

$$(28) \quad \mu^{\text{III}} = R_1 \cos \vartheta + R_3 \cos^3 \vartheta,$$

und erhält für R_1 und R_3 die Gleichungen

$$\begin{aligned} R_1'' + \frac{2R_1'}{r} - \frac{2R_1}{r^3} + \frac{6R_3}{r^3} &= \alpha' \left\{ - \left(\frac{9}{r^4} + \frac{9x}{r^3} + \frac{3x^2}{r^2} \right) e^{-\kappa r} \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{9}{r^4} + \frac{9x_1}{r^3} - \frac{1,5x^2 - 4,5x_1^2}{r^2} - 1,5x_1 \frac{x^2 - x_1^2}{r} \right) e^{-\kappa_1 r} \right\} \\ R_3'' + \frac{2R_3'}{r} - \frac{12R_3}{r^3} &= \alpha' \left\{ \left(\frac{9}{r^4} + \frac{9x}{r^3} + \frac{4x^2}{r^2} + \frac{x^3}{r} \right) e^{-\kappa r} + \left(-\frac{9}{r^4} - \frac{9x_1}{r^3} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{0,5x^2 - 4,5x_1^2}{r^2} + 0,5x_1 \frac{x_2 - x_1^2}{r} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + 0,5x_1^2 \cdot (x^2 - x_1^2) \right) e^{-\kappa_1 r} \right\} \end{aligned}$$

mit

$$(29) \quad \alpha' = \frac{n_1 n_2 e_1 e_2}{D k^4 T^4} \left(\frac{e_2 \omega_2 - e_1 \omega_1}{\omega_1 + \omega_2} \right)^2 \frac{X^3}{(x^2 - x_1^2)^2}.$$

Als Lösungen, die den Randbedingungen genügen, findet man

$$(30) \quad \left\{ \begin{aligned} R_1 &= -\alpha' \left\{ \left(\frac{9}{x^2 r^4} + \frac{9}{x r^3} + \frac{3}{r^2} \right) e^{-\kappa r} \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{9x^2 - 18x_1^2}{x_1^4 r^4} + \frac{9x^2 - 18x_1^2}{x_1^3 r^3} + \frac{4,5x^2 - 7,5x_1^2}{x_1^2 r^2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1,5x^2 - 1,5x_1^2}{x_1 r} \right) e^{-\kappa_1 r} - 9 \frac{(x^2 - x_1^2)^2}{x^3 x_1^4 r^4} \right\} \end{aligned} \right.$$

$$(31) \quad \left\{ \begin{aligned} R_3 &= \alpha' \left\{ \left(\frac{15}{x^2 r^4} + \frac{15}{x r^3} + \frac{6}{r^2} + \frac{x}{r} \right) e^{-\kappa r} \right. \\ &\quad \left. + \left[\frac{15x^2 - 30x_1^2}{x_1^4 r^4} + \frac{15x^2 - 30x_1^2}{x_1^3 r^3} + \frac{7,5x^2 - 13,5x_1^2}{x_1^2 r^2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{2,5x^2 - 3,5x_1^2}{x_1 r} + \frac{x^2 - x_1^2}{2} \right] e^{-\kappa_1 r} - 15 \frac{(x^2 - x_1^2)^2}{x^3 x_1^4 r^4} \right\}. \end{aligned} \right.$$

Damit ist μ^{III} (28) bestimmt. Setzt man jetzt f_{12}^{III} nach (27) in die Poissonsche Gleichung (15) ein, so findet man für das unsymmetrische Zusatzpotential in 3. Näherung

$$\Delta \psi^{\text{III}} - x_1^2 \psi^{\text{III}} = -\frac{4\pi}{D} (e_2 R_1 \cos \vartheta + e_2 R_3 \cos^3 \vartheta).$$

Macht man für ψ^{III} den Ansatz

$$(32) \quad \psi^{\text{III}} = \varphi_1(r) \cos \vartheta + \varphi_3(r) \cos^3 \vartheta,$$

so gewinnt man φ_1 und φ_3 aus den Gleichungen

$$\varphi_1'' + \frac{2\varphi_1'}{r} - \frac{2\varphi_1}{r^2} - x_1^2 \varphi_1 + 6 \frac{\varphi_3}{r^2} = \beta' \left\{ \left(\frac{9}{x^2 r^4} + \frac{9}{x r^3} + \frac{3}{r^2} \right) e^{-x r} \right. \\ \left. + \left(\frac{9x^2 - 18x_1^2}{x_1^4 r^4} + \frac{9x^2 - 18x_1^2}{x_1^3 r^3} + \frac{4,5x^2 - 7,5x_1^2}{x_1^2 r^2} \right. \right. \\ \left. \left. + 1,5 \frac{x^2 - x_1^2}{x_1 r} \right) e^{-x_1 r} - 9 \frac{(x^2 - x_1^2)^2}{x^2 x_1^4 r^4} \right\}$$

$$\varphi_3'' + \frac{2\varphi_3'}{r} - \frac{12\varphi_3}{r^2} - x_1^2 \varphi_3 \\ = \beta' \left\{ - \left(\frac{15}{x^2 r^4} + \frac{15}{x r^3} + \frac{6}{r^2} + \frac{x}{r} \right) e^{-x r} - \left(\frac{15x^2 - 30x_1^2}{x_1^4 r^4} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{15x^2 - 30x_1^2}{x_1^3 r^3} + \frac{7,5x^2 - 13,5x_1^2}{x_1^2 r^2} + \frac{2,5x^2 - 3,5x_1^2}{x_1 r} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{x^2 - x_1^2}{2} \right) e^{-x_1 r} + 15 \frac{(x^2 - x_1^2)^2}{x^2 x_1^4 r^4} \right\}$$

mit

$$(33) \quad \beta' = \frac{4\pi}{D} e_2 \cdot \alpha' = \frac{e_1 e_2}{D k^3 T^3} \left(\frac{e_2 \omega_2 - e_1 \omega_1}{\omega_1 + \omega_2} \right)^2 \frac{x_1^2}{(x^2 - x_1^2)^3} \cdot X^3.$$

Die den Randbedingungen genügenden Lösungen sind

$$(34) \quad \left\{ \begin{aligned} \varphi_1 = & \frac{\beta'}{x^2 - x_1^2} \left\{ \left[\frac{9}{x^2 r^4} + \frac{9}{x r^3} + \frac{3}{r^2} \right] e^{-x r} \right. \\ & - \left[\frac{9x^4 - 27x^2 x_1^2 + 27x_1^4}{x_1^6 r^4} + \frac{9x^4 - 27x^2 x_1^2 + 27x_1^4}{x_1^5 r^3} \right. \\ & + \frac{4,5x^4 - 13,5x^2 x_1^2 + 12x_1^4}{x_1^4 r^2} + \frac{1,5x^4 - 4,5x^2 x_1^2 + 3x_1^4}{x_1^3 r} \\ & \left. \left. + 0,75 \frac{\frac{1}{2}x^4 - x^2 x_1^2 + \frac{1}{2}x_1^4}{x_1^2} \right] e^{-x_1 r} + 9 \frac{(x^2 - x_1^2)^2}{x^2 x_1^6 r^4} \right\} \end{aligned} \right.$$

$$(35) \quad \left\{ \begin{aligned} \varphi_3 = & \frac{\beta'}{x^2 - x_1^2} \left\{ - \left[\frac{15}{x^2 r^4} + \frac{15}{x r^3} + \frac{6}{r^2} + \frac{x}{r} \right] e^{-x r} \right. \\ & + \left[\frac{15x^4 - 45x^2 x_1^2 + 45x_1^4}{x_1^6 r^4} + \frac{15x^4 - 45x^2 x_1^2 + 45x_1^4}{x_1^5 r^3} \right. \\ & + \frac{7,5x^4 - 22,5x^2 x_1^2 + 21x_1^4}{x_1^4 r^2} + \frac{2,5x^4 - 7,5x^2 x_1^2 + 6x_1^4}{x_1^3 r} \\ & + (0,625x^4 - 1,75x^2 x_1^2 + 1,125x_1^4) \frac{1}{x_1^2} \\ & \left. \left. + 0,125(x^4 - 2x^2 x_1^2 + x_1^4) \frac{r}{x_1} \right] e^{-x_1 r} - 15 \frac{(x^2 - x_1^2)^2}{x^2 x_1^6 r^4} \right\}. \end{aligned} \right.$$

Damit die Stetigkeitsbedingungen im Nullpunkt erfüllt sind, darf die Reihenentwicklung für φ_1 mit dem in r linearen Gliede

$$- \alpha_3 X^3 \cdot r$$

beginnen, während φ_3 als 1. nicht verschwindendes Glied ein in r quadratisches

$$\alpha' \cdot X^3 \cdot r^2$$

besitzen darf. Da α_3 und α' größenordnungsmäßig gleich sind, kann man für sehr kleine Werte r das von φ_3 herrührende Glied vernachlässigen und findet in 3. Näherung ein Zusatzpotential in der Nähe des betrachteten Ions

$$(36) \quad \psi^{\text{III}} = -\alpha_3 X^3 \cdot r \cdot \cos \vartheta,$$

wobei

$$\alpha_3 = -\frac{\beta'}{x_1(x^2 - x_1^2)} [-0,2x^3 x_1 + 0,075x^4 + 0,15x^2 x_1^2 - 0,025x_1^4]$$

ist, die Klammer ist stets positiv. Setzt man

$$x_1^2 = q \cdot x^2,$$

$$(37a) \quad q = \frac{e_2 \omega_2 - e_1 \omega_1}{(e_2 - e_1)(\omega_1 + \omega_2)},$$

oder indem man die ω durch die Ionenbeweglichkeiten L ersetzt

$$(37b) \quad q = \frac{(L_1 + L_2) e_1 e_2}{(e_2 - e_1)(e_1 L_1 - e_2 L_2)}$$

und berücksichtigt β' nach (33), dann wird

$$(38) \quad \alpha_3 = -\frac{e_1 e_2 (e_2 - e_1)^2 q^{3,5}}{D k^3 T^0 \cdot x (1 - q)^5} K_1$$

$$(38') \quad K_1 = +0,075 - 0,2\sqrt{q} + 0,15q - 0,025q^2.$$

Für symmetrische Elektrolyte ist $q = \frac{1}{2}$ und K_1 hat den Zahlwert

$$K_1 = 0,00235.$$

Dem Zusatzpotential $\psi^{\text{III}} = -a X^3 \cdot r \cos \vartheta = -a X^3 \cdot x$ entspricht eine Feldstärke, welche nur eine x -Komponente

$$-\text{grad}_x \psi^{\text{III}} = a_3 X^3$$

besitzt. Sie ist stets positiv und vermindert daher die von Onsager in 1. Näherung gefundene Bremskraft.

Auch alle höheren Näherungen der asymmetrischen Zusatzpotentiale müssen aus demselben Grunde wie ψ^{III} von der Form

$$(39) \quad \psi^{(n)} = (i)^{n-1} a_n \cdot X^n \cdot r \cdot \cos \vartheta, \quad n = 1, 3, 5 \dots$$

$$[i = \sqrt{-1}]$$

sein. Das Vorzeichen, welches durch i^{n-1} gegeben ist, folgt aus dem Gange der schrittweise durchgeführten Näherungsrechnung. Man findet daher für das Potential der Ionenatmosphäre in der Umgebung eines Ions die Entwicklung

$$(40) \quad \psi = (a_1 X - a_3 X^3 + a_5 X^5 - + \dots) x,$$

und für die Feldstärke, welche nur eine x -Komponente hat

$$\mathfrak{F}_x = -\text{grad}_x \psi = -a_1 X + a_3 X^3 - a_5 X^5 + \dots$$

Die Relaxationskraft wird dann

$$(41) \quad \mathfrak{R}_x = e_j (-a_1 X + a_3 X^3 - a_5 X^5 + \dots)$$

Dabei ist a_1 von Onsager berechnet, a_3 hat den Wert (38), a_5 wurde ganz entsprechend wie a_3 bestimmt und ergab den Wert

$$(42) \quad a_5 = -\frac{e_1 e_2 (e_2 - e_1)^4 q^{3.5}}{D k^5 T^6 x^3 (1 - q)^5} K_2$$

mit

$$(42') \quad \begin{cases} K_2 = 0,00558 - 0,06696 q + 0,14286 q^{1.5} - 0,10045 q^2 \\ \quad + 0,02232 q^3 - 0,00335 q^4. \end{cases}$$

Für symmetrische Elektrolyte hat K_2 den Wert

$$K_2 = 0,000073.$$

Der Ausdruck K_2 ist immer positiv.

4. Die elektrophoretische Kraft

Außer der Relaxationskraft ist auch die elektrophoretische Kraft in höherer Näherung zu berücksichtigen. Man hat dabei in den Stokesschen hydrodynamischen Gleichungen

$$(43) \quad \begin{cases} \zeta \text{ rot rot } \mathbf{v} = -\text{grad } p + \mathfrak{F} \\ \text{div } \mathbf{v} = 0. \end{cases}$$

Glieder höherer Ordnung zu beachten. Man kann also in der Volumkraft

$$\mathfrak{F} = -\frac{D \mathfrak{E}}{4\pi} \Delta \psi$$

nicht mehr ψ in 0. Näherung einsetzen. Bei Berücksichtigung der 1. Näherung von ψ ergibt sich in 2. Näherung eine elektrophoretische Zusatzkraft

$$\mathfrak{P}_j^n = 0, \quad j = 1, 2$$

und ebenso werden alle weiteren geradzahlgigen Näherungen Null.

Dagegen liefern die ungeraden Näherungen einen endlichen Wert, so daß auch die elektrophoretische Kraft nach ungeraden Potenzen der äußeren Feldstärke entwickelt werden kann.

Setzt man in Gleichung (43) für ψ den 2. Näherungswert ψ_1^{II} nach (23) ein, wobei zu beachten ist, daß $\psi_1^{II} = -\psi_2^{II}$ ist, so erhält man in 3. Näherung die elektrophoretische Zusatzkraft in der Nähe des Ions der Sorte 1

$$(44a) \quad P_1 = \frac{0,1}{6\pi\zeta} \frac{e_1 e_2 (e_2 - e_1) q_1}{(1 + \sqrt{q})^2 \pi k^2 T^2} X^3 = c q_1 X^3$$

und in der Nähe des Ions der Sorte 2

$$(44b) \quad P_2 = - \frac{0,1}{6\pi\zeta} \frac{e_1 e_2 (e_2 - e_1) q_2}{(1 + \sqrt{q})^2 \pi k^2 T^2} X^3 = - c q_2 X^3.$$

Dabei hat man nach Onsager¹⁾ den Ionenradius b_j durch die Reibungskonstante ϱ_j ersetzt nach der Gleichung

$$b_j = \frac{\varrho_j}{6\pi\zeta},$$

wobei ζ die Zähigkeit des Lösungsmittels bedeutet. Die elektrophoretische Zusatzkraft P_1 bezgl. P_2 wirkt im selben Sinne wie die durch die äußere Feldstärke X hervorgerufene Kraft $e_1 X$ bezügl. $e_2 X$, ganz entsprechend wie die 3. Näherung der Relaxationskraft.

5. Die Leitfähigkeit in ihrer Abhängigkeit von der äußeren Feldstärke

Bei Berücksichtigung der Relaxations- und elektrophoretischen Kraft in höherer Näherung in bezug auf die äußere Feldstärke nach (41) und (44) ergibt sich die Geschwindigkeit der Ladung e_1

$$(45a) \quad v_1 = v_1^{(0)} + \frac{1}{q_1} (a_3 e_1 X^3 - a_5 e_1 X^5 + \dots) + c X^3 - + \dots$$

und die Geschwindigkeit des Ions der Ladung e_2

$$(45b) \quad v_2 = v_2^{(0)} + \frac{1}{q_2} (a_3 e_2 X^3 - a_5 e_1 X^5 + \dots) - c X^3 + - \dots$$

1) L. Onsager, Phys. Ztschr. 27. S. 388. 1926.

Die Leitfähigkeit λ ist definiert durch

$$\lambda = \frac{1}{X} \sum_j n_j e_j v_j,$$

also

$$\lambda = \frac{n_1 e_1}{X} (v_1 - v_2).$$

Mit den Werten (45a) und (45b) für v_1 und v_2 wird

$$(46) \quad \lambda = \lambda_0 + (a_3 X^2 - a_5 X^4 + \dots) n_1 e_1 \left(\frac{e_1}{\varrho_1} - \frac{e_2}{\varrho_2} \right) + 2c n_1 e_1 X^2 + \dots$$

λ_0 ist die Leitfähigkeit bei kleinen Feldern, unabhängig von der äußeren Feldstärke, wie sie von Onsager berechnet wurde. Dann wird die Änderung der Leitfähigkeit mit der Feldstärke gegeben durch $\lambda - \lambda_0$. Im folgenden wollen wir uns im Anschluß an die Wienschen experimentellen Ergebnisse mit dem Ausdruck

$$\Delta \lambda = \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0}$$

beschäftigen.

Beachtet man, daß

$$\lambda_0 = n_1 e_1 \left(\frac{e_1}{\varrho_1} - \frac{e_2}{\varrho_2} \right) \cdot f_\lambda$$

ist, wobei f_λ den Leitfähigkeitskoeffizienten

$$f_\lambda = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$$

bedeutet, wenn λ die Äquivalentleitfähigkeit bei der Konzentration η , λ_∞ diejenige bei der Konzentration 0 ist, so gewinnt man aus (46) für $\Delta \lambda$ den Ausdruck

$$(47) \quad \Delta \lambda = \frac{1}{f_\lambda} \left(a_3 + \frac{2c}{\frac{e_1}{\varrho_1} - \frac{e_2}{\varrho_2}} \right) X^2 - \frac{a_5}{f_\lambda} X^4 + \dots$$

Dabei vernachlässigt man das elektrophoretische Glied in 5. Näherung, weil es bereits in 3. Näherung nur einen kleinen Beitrag zur Leitfähigkeitsänderung liefert. So macht z. B. für MgSO_4 in wäßriger Lösung schon in 3. Näherung das elektrophoretische Glied nur noch 18 Proz. des Relaxationsgliedes aus.

Um den Anschluß an die Wienschen experimentellen Ergebnisse zu gewinnen, schreibt man mit Wien $\Delta \lambda$ in der Form

$$(48) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta \lambda &= A X^2 - B X^4 + \dots \\ &= A X^2 (1 - \mathfrak{B} X^2) + \dots, \end{aligned} \right.$$

wenn man von höheren Gliedern der Entwicklung absieht. Vergleicht man (47) und (48), so ergibt sich

$$A = \frac{a_3}{f_\lambda} + \frac{2c}{\left(\frac{e_1}{\varrho_1} - \frac{e_2}{\varrho_2}\right) f_\lambda},$$

$$B = \frac{a_5}{f_\lambda} \quad \text{und} \quad \mathfrak{B} \text{ näherungsweise } \mathfrak{B} = \frac{a_5}{a_3}.$$

Diese Koeffizienten lauten mit den Werten für a_3 , a_5 und c nach (38), (42) und (44)

$$(49) \quad A = \frac{e_1 e_2 (e_1 - e_2)^2 q^{2,5}}{D k^3 T^2 (1 - q)^2 \pi f_\lambda} K_1 + \frac{0,1}{3\pi \zeta} \frac{e_1 e_2 (e_2 - e_1)}{\pi k^2 T^2 (1 + \sqrt{q})^2 \left(\frac{e_2}{\varrho_2} - \frac{e_1}{\varrho_1}\right) f_\lambda},$$

$$(50a) \quad B = \frac{e_1 e_2 (e_1 - e_2)^4 q^{3,5}}{D k^5 T^5 (1 - q)^5 \pi^2 f_\lambda} K_2,$$

$$(50b) \quad \mathfrak{B} = \frac{B}{A} = \frac{(e_1 - e_2)^2 q}{k^2 T^2 \pi^2} \frac{K_2}{K_1},$$

wenn K_1 und K_2 die Ausdrücke (38) und (42) bedeuten.

Da jedes Molekül in

$$v_1 \quad \text{und} \quad v_2$$

Ionen der Ladung

$$z_1 e \quad \text{und} \quad -z_2 e$$

zerfällt, ergibt sich aus (4) für α der Wert

$$\alpha = e \sqrt{\frac{4\pi N}{D k T} \eta (z_1 + z_2)}.$$

Dabei ist

$$N = 6,06 \cdot 10^{20}$$

zu setzen und η bedeutet die Äquivalentkonzentration pro Liter, so daß schließlich A und \mathfrak{B} lauten

$$(51) \quad A = c_1 \frac{\alpha_1 \alpha_2 (\alpha_1 + \alpha_2)^{1,5} q^{2,5}}{\sqrt{D} \eta (1 - q)^2 f_\lambda} K_1 + c_2 \frac{\sqrt{D} \alpha_1 \alpha_2 \sqrt{\alpha_1 + \alpha_2} q^{1,5}}{\sqrt{\eta} (1 + \sqrt{q})^2 A \zeta},$$

$$(52) \quad \mathfrak{B} = c_3 \frac{D (\alpha_1 + \alpha_2) q}{\eta (1 - q)^2} \frac{K_2}{K_1}.$$

Die Konstanten sind

$$c_1 = \frac{e^3}{(k T)^{2,5} \sqrt{4\pi N} \cdot 300^2} = 4,58 \cdot 10^{-11},$$

$$c_2 = \frac{1,53 \cdot 10^{-8} \cdot e}{6 (\pi k T)^{3/2} \sqrt{N} \cdot 300^2} = 1,27 \cdot 10^{-14},$$

$$c_3 = \frac{1}{4\pi N k T \cdot 300^2} = 3,74 \cdot 10^{-14}.$$

bei $T = 291^\circ$ abs., die Feldstärke ist dabei in Volt/cm anzugeben.

In den Formeln (51) und (52) kann die Äquivalentkonzentration η ersetzt werden durch die absolute Leitfähigkeit κ , die mit der Äquivalentleitfähigkeit Λ und η in der Beziehung steht

$$\kappa = \frac{\Lambda \cdot \eta}{1000} = \Lambda_{\infty} \cdot f_{\lambda} \cdot \frac{\eta}{1000}.$$

Damit wird

$$(53) \quad \Lambda = c_1 \frac{z_1 z_2 (z_1 + z_2)^{1/2} q^{2/3} \sqrt{\Lambda_{\infty}}}{\sqrt{D} \sqrt{1000 \kappa} (1-q)^3 \sqrt{f_{\lambda}}} K_1 + c_2 \frac{\sqrt{D} z_1 z_2 \sqrt{z_1 + z_2} q^{3/2}}{\sqrt{1000 \kappa} (1+q) \sqrt{\Lambda}},$$

$$(54) \quad \mathfrak{B} = c_3 \frac{D (z_1 + z_2) q \cdot \Lambda}{1000 \kappa (1-q)^2} \frac{K_2}{K_1}.$$

Es ist nun zu prüfen, wieweit die theoretischen Werte Λ und \mathfrak{B} mit denen, die aus den experimentellen Werten bestimmt wurden, in Einklang stehen.

Berechnet man Λ und \mathfrak{B} für verschiedene Elektrolyte in wäßriger Lösung ($D = 81,3$, $\zeta = 0,01055$) bei den absoluten Leitfähigkeiten $\kappa = 0,0005$, $\kappa = 0,00025$, $\kappa = 0,000125$, so ergeben sich folgende Werte:

Tabelle 1

	$\kappa = 0,0005$			$\kappa = 0,00025$			$\kappa = 0,000125$		
	η		$\Lambda \cdot 10^{11}$	η		$\Lambda \cdot 10^{11}$	η		$\Lambda \cdot 10^{11}$
		ber. beob. ¹⁾			ber. beob. ¹⁾			ber. beob. ¹⁾	
MgSO ₄ . . .	0,00605	1,12	1,49	0,00272	1,50	1,96	0,00127	2,0	2,5
MgCrO ₄ . .	0,00574	1,14	1,21	0,00265	1,55	1,60	0,00126	2,1	1,8
K ₃ FeCy ₆ . .	0,00350	0,73	0,44	0,00168	1,0	0,70	0,00082	1,4	0,77
K ₄ FeCy ₆ . .	0,00363	1,07	0,88	0,00172	1,5	1,17	0,00083	2,0	(0,82)
Ba ₃ (FeCy ₆) ₂	0,00515	3,2	3,9	0,00225	4,2	5,1	0,00094	5,4	5,6
Ba ₂ FeCy ₆ .	0,00575	4,2	6,6	0,00260	5,5	10,9	0,00108	7,2	11,6

Tabelle 2

	$\kappa = 0,0005$		$\kappa = 0,00025$		$\kappa = 0,000125$	
	$\mathfrak{B} \cdot 10^{11}$		$\mathfrak{B} \cdot 10^{11}$		$\mathfrak{B} \cdot 10^{11}$	
	ber.	beob. ²⁾	ber.	beob. ²⁾	ber.	beob. ²⁾
MgSO ₄	1,2	1,7	2,8	2,3	6,0	6,0
MgCrO ₄	1,3	3,0	2,8	3,6	6,0	7,5
K ₃ FeCy ₆	2,0	1,1	4,2	1,5	8,7	3,4
K ₄ FeCy ₆	2,1	2,3	4,5	2,9	9,4	(3,8)
Ba ₃ (FeCy ₆) ₂	1,7	2,1	3,8	4,5	9,2	7,5
Ba ₂ FeCy ₆	2,2	3,2	5,0	3,9	12	(6,9)

1) M. Wien, Ann. d. Phys. 85. S. 806. 1928.

2) M. Wien, Ann. d. Phys. 85. S. 809. 1928.

Die berechneten und beobachteten Werte für A und \mathfrak{B} stimmen also für alle betrachteten Elektrolyte mehr als größenordnungsmäßig überein. Die großen Differenzen, welche sich früher nach der vereinfachten Debyeschen Theorie für die 1—3- und 1—4wertigen Elektrolyte ergaben, sind damit behoben. Auffällig bleibt jedoch, daß vor allem bei sehr hochwertigen Elektrolyten, wie bei den 2—3- und 2—4wertigen A einen kleineren Wert gibt, als die Beobachtung fordert. Ein ganz genauer Anschluß an die Beobachtung ist natürlich mit unserer Berechnung nicht zu erreichen, da schon die erste von Onsager berechnete Näherung Abweichungen von der beobachteten Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit gibt, die um so größer sind, je hochwertiger die Ionen sind.

6. Diskussion der Leitfähigkeitsänderung

Im folgenden soll untersucht werden, wie die Leitfähigkeitsänderung, die gegeben ist durch

$$\Delta\lambda = A X^2 (1 - \mathfrak{B} X^2),$$

von der Konzentration, der Beweglichkeit und Wertigkeit der Ionen und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels abhängt. Da die Leitfähigkeitsänderung in der Hauptsache auf die Relaxationskraft zurückzuführen ist, soll jetzt auch in A näherungsweise vom elektrophoretischen Beitrag abgesehen werden, so daß A lautet

$$(55) \quad A = c_1 \frac{z_1 z_2 (z_1 + z_2)^{1,5} q^{2,5}}{V D \eta (1-q)^3 f_\lambda} K_1,$$

dabei sind nach (37b) und (38') q und K_1 Ausdrücke, die nur die Wertigkeit und Beweglichkeit der Ionen enthalten.

\mathfrak{B} ist nach (52) zu berücksichtigen.

a) Die Konzentrationsabhängigkeit

Von der Konzentration sind A und \mathfrak{B} in verschiedener Weise abhängig. In A ist die Konzentrationsabhängigkeit gegeben durch

$$\frac{1}{V \eta f_\lambda}.$$

Da der Leitfähigkeitskoeffizient $f_\lambda = \frac{A}{A_\infty}$ mit der Konzentration abnimmt, wird A mit zunehmender Verdünnung langsamer wachsen als $1/\sqrt{\eta}$. Auch die Beobachtung gibt für A einen Anstieg kleiner als $1/\sqrt{\eta}$, während man nach den früheren

Rechnungen ein Anwachsen mit der Verdünnung fand, das etwas schneller war als $1/\sqrt{\eta}$.

\mathfrak{B} findet man aus Formel (52) proportional $1/\eta$. Es wächst also mit der Verdünnung, wie auch die von Wien aus der Beobachtung erhaltenen Werte. Während jedoch die Theorie direkte Proportionalität mit $1/\eta$ fordert, findet Wien einen schwächeren Anstieg mit der Verdünnung. Derartige Abweichungen in \mathfrak{B} sind aber nicht von Bedeutung, denn Vernachlässigungen in den Grundgleichungen müssen sich in 5. Näherung noch viel stärker bemerkbar machen als in 3. Näherung.

b) Die Abhängigkeit von der Beweglichkeit

Die Beweglichkeit und Wertigkeit der Ionen gehen in A und \mathfrak{B} in sehr komplizierter Weise ein, so daß man die Abhängigkeit von diesen Größen nur tabellarisch erfassen kann. Betrachtet man zunächst die Abhängigkeit von der Beweglichkeit der Ionen, so findet man für binäre Elektrolyte A unabhängig von der Beweglichkeit, wenn man Lösungen gleicher Äquivalentkonzentration η voraussetzt. Dagegen sind Elektrolyte mit verschiedenwertigen Ionen von dem Verhältnis der Beweglichkeiten abhängig, wie folgende Tabelle zeigt, die für sehr große Verdünnungen gilt, da $f_\lambda = 1$ gesetzt wurde.

Tabelle 3

A relativ, bezogen auf gleiche Äquivalentkonzentration η

Wertigkeit	$L_1 = \frac{1}{2} L_2$	$L_1 = L_2$	$L_1 = 2 L_2$
1—1	1	1	1
1—2	3,7	2,9	2,3
1—3	6,9	4,8	3,5
1—4	10	6,4	4,4
2—2	11,3	11,3	11,3
2—3	24	22	19
2—4	42	33	26

Man erkennt, daß A um so größer ist, je größer die Beweglichkeit des höherwertigen Ions ist.

Nicht ganz so übersichtlich liegen die Verhältnisse, wenn man Lösungen gleicher absoluter Leitfähigkeit κ miteinander vergleicht.

Für A gilt dann Formel (53) unter Vernachlässigung des 2. Gliedes. Variiert man jetzt bei konstant gehaltener absoluter Leitfähigkeit κ die Beweglichkeiten, so ändert sich außer q und K_1 auch die Äquivalentleitfähigkeit $A_\infty = L_1 + L_2$. Es ergibt sich deshalb auch für binäre Elektrolyte ein Anstieg mit der Beweglichkeit. Aus der folgenden Tabelle erkennt man, daß für alle Elektrolyte A um so größer wird, je beweglicher das höherwertige Ion ist.

Tabelle 4
 A relativ
 bezogen auf gleiche absolute Leitfähigkeit κ

Wertigkeit	$L_1 = \frac{1}{2} L_2$	$L_1 = L_2$	$L_1 = 2 L_2$	(Wiensche Formel) $\kappa_1^2 \cdot \kappa_2^2$
1—1	0,87	1	1,2	1
1—2	3,2	2,9	2,8	4
2—1	2,0	2,9	4,5	4
1—3	5,9	4,8	4,2	9
3—1	3,0	4,8	8,4	9
1—4	8,6	6,4	5,4	16
4—1	3,8	6,4	11,1	16
2—2	9,8	11,3	13,8	16
2—3	21	22	23	36
3—2	16,5	22	30	36
2—4	36	32,5	32	64
4—2	22,6	32,5	51	64

Tabelle 5
 \mathfrak{B} relativ
 bezogen auf gleiche Äquivalentkonzentration η

Wertigkeit	$L_1 = \frac{1}{2} L_2$	$L_1 = L_2$	$L_1 = 2 L_2$
1—1	1	1	1
1—2	1,5	1,4	1,2
1—3	1,9	1,6	1,37
1—4	2,1	1,7	1,4
2—2	2	2	2
2—3	2,9	2,5	2,3
2—4	3,0	2,8	2,5

Ganz entsprechende Verhältnisse ergeben sich auch für die Größe \mathfrak{B} . Beschränkt man sich auf gleiche Äquivalentkonzentration, so ist \mathfrak{B} für symmetrische Elektrolyte ebenfalls unabhängig von der Beweglichkeit, während es für alle anderen

um so größer wird, je beweglicher das höherwertige Ion ist, jedoch ist die Änderung mit der Beweglichkeit viel geringer als bei A , wie die Tab. 5 zeigt.

c) Die Abhängigkeit von der Wertigkeit

Aus den Tab. 3 und 5 für A und \mathfrak{B} ist auch die Abhängigkeit von der Beweglichkeit zu erkennen bei konstanter Äquivalentkonzentration. Man findet für A einen starken Anstieg mit der Wertigkeit, der wenigstens der Reihenfolge nach der Wienschen empirischen Formel entspricht, nach der

$$A \sim z_1^2 z_2^2$$

ist. Die 1—3- und 1—4-wertigen Elektrolyte fügen sich jetzt in diese Tabelle richtig ein, während früher nicht einmal die Größenordnung richtig wiedergegeben wurde.

Für symmetrische Elektrolyte ist der Anstieg von A näherungsweise proportional $z^{2.5}$ während die Wiensche empirische Formel einen Anstieg mit z^4 fordert.

Auch die Größe \mathfrak{B} wächst mit der Wertigkeit, wie Tab. 5 zeigt, jedoch in viel geringerem Maße als A . Für binäre Elektrolyte ist \mathfrak{B} proportional z . Auch Wien findet für \mathfrak{B} nur einen geringen Anstieg mit der Wertigkeit.

d) Die Abhängigkeit von den Dielektrizitätskonstanten

Endlich soll die Abhängigkeit der Größen A und \mathfrak{B} von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels betrachtet werden. Aus Formel (55) und (52) findet man A näherungsweise proportional $\frac{1}{\sqrt{D}}$, $\mathfrak{B} \sim D$. Ist also ein Salz einmal in

Wasser gelöst mit der Dielektrizitätskonstante $D = 81,3$, andererseits in Aceton $D = 20,5$, so muß man für Aceton A rund den doppelten Wert annehmen wie für Wasser als Lösungsmittel, während \mathfrak{B} für Aceton kleiner sein muß als bei der entsprechenden wäßrigen Lösung.

Man kann daher in Aceton $A\lambda$ schon für 1—1- und 1—2-wertige Elektrolyte beobachten, die in wäßriger Lösung zu kleine Werte geben.

Man findet z. B. für KJ in Aceton ($\zeta = 0,00337$) bei den Leitfähigkeiten $\kappa = 0,0008$, $0,0004$ und $0,0002$ aus den Formeln (51) und (52) folgende Werte für A und \mathfrak{B} .

Tabelle 6
KJ in Aceton

κ	0,0008	0,0004	0,0002
η	0,00833	0,00344	0 00151
f_1	0,62	0,74	0,84
$A \cdot 10^{11}$ ber. . .	0,20	0,27	0,35
$A \cdot 10^{11}$ beob. ¹⁾ .	0,29	0,37	0,45
$B \cdot 10^{11}$ ber. . .	0,11	0,27	0,62
$B \cdot 10^{11}$ beob. ¹⁾ .	0,59	0,59	0,62

Auch für Aceton als Lösungsmittel findet man größenordnungsmäßig Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung. Abweichungen zwischen berechneten und beobachteten Werten sind einmal darauf zurückzuführen, daß bei Aceton als Lösungsmittel die Voraussetzung vollständiger Dissoziation nicht erfüllt ist, wie die verhältnismäßig kleinen Werte für f_1 zeigen. Ferner nimmt die Genauigkeit der Rechnung mit kleiner werdender Dielektrizitätskonstante ab. Die berechneten Werte der Tab. 6 können daher überhaupt nur größenordnungsmäßige Bedeutung haben.

Zusammenfassung

Die Spannungsabhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit wird nach der von L. Onsager angegebenen Verbesserung der Debye-Hückelschen Theorie berechnet. Die in der früheren Arbeit noch stehengebliebenen Diskrepanzen werden dadurch behoben, so daß für nicht allzu hohe Feldstärken (bis ungefähr 25000 Volt/cm) der Spannungseffekt in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung wiedergegeben wird. Nur für sehr hochwertige Ionen, bei denen auch schon die Onsagersche 1. Näherung Abweichungen von der beobachteten Konzentrationsabhängigkeit gibt, ist der zahlenmäßige Anschluß an die Beobachtung nicht ganz erreicht.

Zu besonderem Dank verpflichtet bin ich der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft, welche mir die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte.

Jena, Physikalisches Institut, November 1928.

1) Nach neueren Messungen von F. Bauer. Vgl. auch M. Wien, Ann. d. Phys. 85. S. 809. 1928.

(Eingegangen 24. November 1928)

*Über die Änderung
des Kathodenstrahlenspektrums des Stickstoffs
durch Kühlung mit flüssiger Luft*

Von Jonatan Aars

(Mit 9 Figuren)

In dieser Arbeit sind mit Spektrographen Bandenspektren von Stickstoff photographiert, teils bei Zimmertemperatur, teils bei der Temperatur der flüssigen Luft, um die durch die Abkühlung bewirkte Änderung zu untersuchen.

Diese Untersuchung wurde auf Veranlassung des Hrn. Prof. Vegard ausgeführt, indem die Frage nach der Entwicklung der Stickstoffbanden große Bedeutung für das Nordlichtproblem hat.

Infolge der Untersuchungen Vegards besteht das Nordlichtspektrum in dem blauen und violetten Teil aus einer verhältnismäßig kleinen Anzahl Linien, die eine Auswahl typischer Bandenköpfe in dem positiven und negativen Bandensystem bilden. Vegard hat darauf aufmerksam gemacht, daß diese Stickstoffbanden in dem Nordlichtspektrum wie Linien auftreten, indem sie von den Verbreiterungen, die eine Folge der Molekülrotationen sind, beinahe befreit sind.¹⁾

Infolge des Boltzmannschen Gesetzes ist die Rotationsenergie eine Funktion der Temperatur. Der Umstand, daß die Rotationsbanden in dem Nordlichtspektrum wenig entwickelt sind, mag dahin gedeutet werden, daß das Nordlichtspektrum bei äußerst niedriger Temperatur emittiert ist.

Die Spektren des Leuchtens des festen Stickstoffs, die Vegard bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs zum

1) L. Vegard, Distribution of matter in the highest strata of atmosphere. Videnskapsselskapets skrifter I. Math.-nat. Kl. Kristiania (Oslo) Nr. 10. S. 11. 1923. — L. Vegard, The constitution of the upper strata of the atmosphere, Phil. Mag. 14. S. 582. Oktober 1923.

Teil in Leiden, zum Teil in Oslo aufgenommen hat, sind auch beinahe von Rotationsbanden befreit.¹⁾

Indessen liegen von der mehr graduellen Erlöschung der Rotationsbanden durch mäßige Erniedrigung der Temperatur keine befriedigenden Untersuchungen vor. Wenn es sich zeigen sollte, daß die Entwicklung der Rotationsbanden von der Dichte des Gases und von der Geschwindigkeit der Strahlen, die das Licht erregen, unabhängig sei, hätte man ein Mittel in der Hand, die Temperatur der lichtemittierenden Substanz durch Ermittlung der Verteilung der Linienintensität in der einzelnen Bande zu bestimmen. Eine solche Methode der Temperaturbestimmung wäre von großer Bedeutung für die Erforschung des Nordlichts.

Die hier mitgeteilte Arbeit sucht diese Verhältnisse so weit zu beleuchten, wie es mit optischen Apparaten ohne große Dispersion möglich ist. Es sind einige Spektren aufgenommen, die durch Kathodenstrahlen erregt sind, deren Geschwindigkeiten zwischen 300 Volt und 900 Volt geändert wurden. Der Druck des Gases war zum Teil von der Größenordnung 0,01 mm, zum Teil 0,05 mm.

Beschreibung der benutzten Apparatur

Das Entladungsrohr ist in Fig. 1 und 2 gezeigt. Es bestand aus drei Glasteilen *A*, *B* und *C* (Fig. 2). Es wurde mit Durchströmung von Stickstoffgas durch das Entladungsrohr gearbeitet. Fig. 2 zeigt den Weg, den das Gas durch den Apparat strömte. Das Rohr *A* konnte mit flüssiger Luft gekühlt werden. Das Stickstoffgas kam erst durch den dünnen Teil des Rohres *A*, womit eine effektive Kühlung erreicht wurde. Die Anode (*a*) war aus durchbohrtem Aluminium gemacht. An der Anode war ein Neusilberrohr befestigt, das ein Stückchen in das Leuchtrohr herunterragte und in eine Scheibe endete. Die Wehneltkathode (*k*) war mit dem Rohrteil *C* befestigt, damit konnte die Kathode leicht abgenommen werden, indem *C* und *B* mit einem Schliff (*s*) verbunden waren.

1) L. Vegard, The luminescence from solidified gases down to the temperature of liquid hydrogen and its application to cosmic phenomena 1925; Communications from the physical laboratory of the university of Leiden Nr. 175.

Durch geeignete Einstellung der Kathode wurde erreicht, daß ein Kathodenstrahl durch die Anodendurchbohrung in das Leuchtrohr hinunter ging, wenn der Gasdruck einen passenden Wert hatte.

Das Licht, das untersucht werden sollte, strahlte aus dem Rohr *A* hinaus. Das Leuchtrohr wurde durch ein durchsichtiges Vakuumgefäß mit flüssiger Luft gekühlt jedesmal, wenn ein Spektrum bei niedriger Temperatur aufgenommen werden sollte.

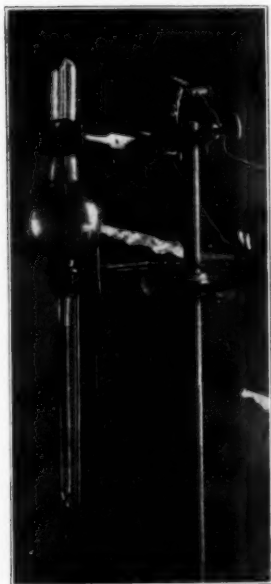


Fig. 1

Bei langsamer Durchströmung sollte das leuchtende Stickstoffgas genügend Zeit gehabt haben, die Temperatur der flüssigen Luft zu erhalten. Der Spektrograph war im Verhältnis zum Leuchtrohr in eine solche Höhe gestellt, daß eine Erwärmung von oben außer Betracht zu setzen war. Das Licht, das von den hier nicht in Betracht kommenden Teilen des Rohres kam, wurde durch schwarzes Papier zurückgehalten.

Die Apparatur ist in der Fig. 3 schematisch gezeigt. Das Entladungsrohr ist in der Figur links. Es ist mit *U* bezeichnet.

Das Gas strömte aus dem Behälter *D* durch ein Kapillarrohr zu dem Entladungsrohr *U* und weiter zur Pumpe.

F_1 und F_2 sind zwei Dampffallen, die in flüssige Luft getaucht waren.

Eine Absolutmessung des Druckes im Leuchtrohr wurde nicht ausgeführt. Zur Druckmessung wurde ein MacLeod benutzt, der zwischen dem Kapillarrohr und der Dampffalle F_1 eingeschaltet war. Wegen der Durchströmung war der Druck im Leuchtraum ein anderer als im MacLeod. Mit diesem ist daher nur relatives Maß für den Druck im Leuchtraum gegeben.

Der Hahn, der zwischen *U* und F_2 gezeichnet ist, hatte

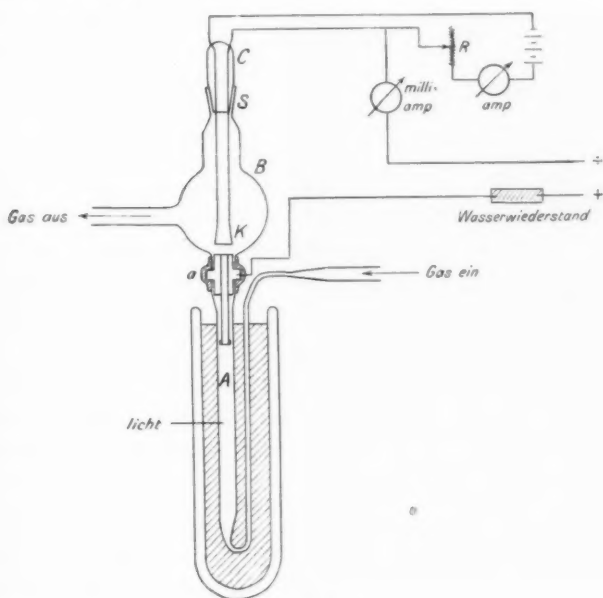


Fig. 2

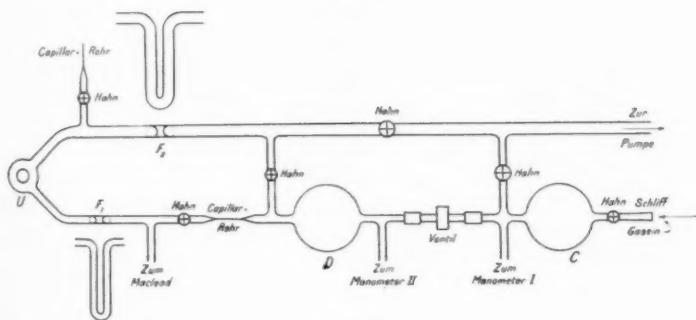


Fig. 3

die Aufgabe, atmosphärische Luft in die Apparatur einzulassen, wenn die Kathode aus dem Entladungsrohr genommen werden sollte.

Damit das Gas möglichst rein werden sollte, wurde

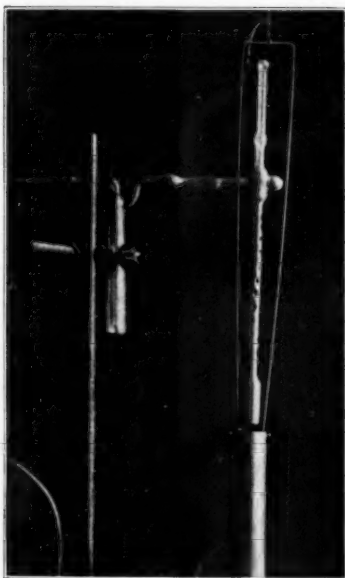


Fig. 4

es aus Bariumazid hergestellt. Die Figg. 4 und 5 zeigen das System, das zur Herstellung des Stickstoffgases benutzt wurde. Das Rohr *A* (Fig. 5), das das Bariumazid enthielt, wurde vorsichtig im Paraffinölbad erwärmt, wenn das Gas hergestellt werden sollte.

Die Glasspitzen, die in das Rohr *A* hineingerichtet waren, die kleine Öffnung *O* und die „Dampffalle“ sollten verhindern, daß der pulverartige Stoff im Falle heftiger Reaktion in die übrige Apparatur hinüberstößen sollte. Das hergestellte Stickstoffgas wurde in einem Glasbehälter (*C*, Fig. 3) angesammelt.

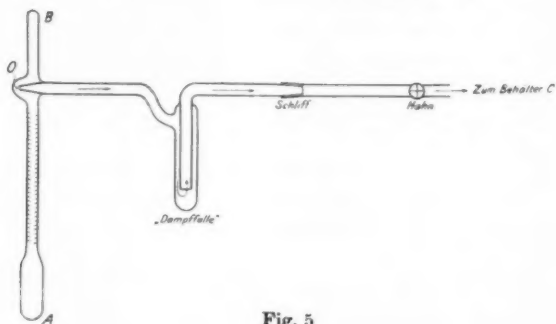


Fig. 5

Die Aufnahmen der Spektren

Die Aufnahmen der Spektren wurden mit zwei Spektrographen ausgeführt, einem Quarzspektrographen und einem Glasspektrographen. Das Leuchtrohr und das Vakuumgefäß

bestanden aus Glas, daher streckten sich die Spektren, die mit dem Quarzspektrographen aufgenommen wurden, nicht weit in das Ultraviolette hinaus. Die Spaltöffnung für die beiden Spektrographen war $\frac{1}{16}$ mm.

In den Reproduktionen ist der violette Teil der Spektren immer an der rechten Seite. Die Spektren des mit flüssiger Luft gekühlten Stickstoffs sind mit *A*, diejenigen des ungekühlten Stickstoffs mit *B* bezeichnet. Es sei bemerkt, daß die Spektren *A* und *B* nicht *genau* untereinander kommen; die Kassette ist nämlich nicht unberührt zwischen den Aufnahmen der beiden Spektren stehen geblieben.

Das „Hg“ in den Reproduktionen bedeutet Quecksilber, das mit der benutzten Apparatur nicht auszuschließen war.

Es sind drei Aufnahmen (Fig. 7), die mit dem Quarzspektrographen, und acht Aufnahmen (Figg. 8 u. 9), die mit dem Glasspektrographen aufgenommen sind, reproduziert. Für die drei Quarzspektrographenaufnahmen sind auch Photogramme wiedergegeben, die mit einem Mollschen Mikrophotometer registriert sind (Fig. 6). Von den acht Glasspektrographenaufnahmen sind zwei mit Verwendung eines Teleobjektivs ausgeführt. Die übrigen sechs Aufnahmen wurden ohne das Teleobjektiv gemacht. Mit dem Teleobjektiv konnte nur ein begrenzter Teil des Spektrums auf einmal scharf eingestellt werden.

Die folgende Tabelle zeigt den Druck im MacLeod und die elektrische Spannungsdifferenz der Elektroden für die verschiedenen Aufnahmen:

	Aufnahme	Druck in mm	Spannung in Volt
Quarz- spektrograph	1	0,026	600
	2	"	"
	3	0,027	"
Teleobjektiv	4	0,011	300
	5	0,014	600
Glas- spektrograph	6	0,011	300
	7	0,013	600
	8	"	900
	9	0,05	300
	10	"	600
	11	"	900

Die Diskussion der Spektren

Die Banden, von denen hier die Rede ist, gehören dem zweiten positiven Bandensystem des N_2 und dem negativen Bandensystem des N_2^+ an.

In dem Schema sind die Wellenlängen der hier vorkommenden Banden tabellarisch aufgestellt worden.

Die positiven Banden

	$n=0$	1	2	3	4	5	6	7	8
$n' = 0$	3371	3577	3805	4059	4344	(4666)			
1	3159	3338	3537	3755	3998	(4269)	4574		
2			3309	3500	3710	3942	(4200)	4490	
3				3285	3469	3671	(3894)	4141	4415
4								(3856)	

Hier ist n' die Schwingungsquantenzahl des Anfangszustandes des Moleküls, n diejenige des Endzustandes. Die Zahlen geben die Wellenlängen in Ångströmeinheiten. Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf Banden, die durch negative Banden verdeckt sind. Die Banden, die die gleiche Differenz $n'-n$ haben, die also zu derselben Gruppe gehören, finden sich in den Diagonalen des Schemas.

Die negativen Blenden

	$n = 0$	1	2	3
$n' = 0$	3914	4278	4708	
1	3582	3884	4236	4651
2		(3563)	3857	4199
			(3548)	

Die Gruppe 3582 Å, 3563 Å, 3548 Å usw. und die positive Gruppe 3577 Å, 3537 Å usw. gehen ineinander.

Infolge des Maxwell-Boltzmannschen Gesetzes sind in der Linienintensitätsverteilung der einzelnen Bande zwei Maxima da, wovon das eine Maximum in der Nähe der linken Kontur des Bandenkopfes liegt. Bei Abkühlung sollen die beiden Maxima einander näher rücken, und die Ausbreitung der Bande soll kleiner werden, indem die höheren Rotationsquantenzahlen seltener repräsentiert werden.

Bei Betrachtung der Banden in den Reproduktionen ist ersichtlich, daß in den B-Spektren (Zimmertemperatur) die

linke Kontur der Einfachbanden eine helle Linie bildet; rechts davon liegt ein dunkleres Gebiet, dann folgt eine helle Bande, deren Intensität gegen das Violette abnimmt. In der Aufnahme 1 ist dieses z. B. ersichtlich bei 4708 Å, 4278 Å, und sehr deutlich bei 3371 Å. Bei 3914 Å ist die Exposition so

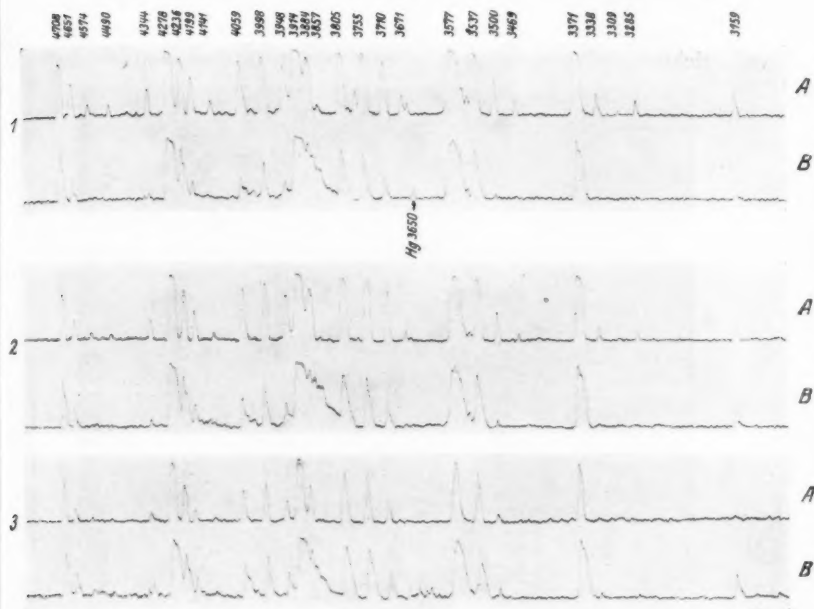


Fig. 6

stark gewesen, daß die dunkle Gegend kaum zu erkennen ist. Bei der linken Kontur, in der hellen Linie, ist das eine Linienintensitätsmaximum, in der breiteren Bande ist das zweite Maximum.

Man sieht, daß in den A-Spektren die beiden Maxima viel dichter zusammengedrückt sind, als in den B-Spektren, wie man es nach dem Verteilungsgesetz hätte erwarten sollen.

In den beiden ersten Aufnahmen (1 und 2) ist für das A-Spektrum die Belichtungszeit bedeutend länger als für das B-Spektrum. Trotzdem erstreckt sich wegen des Temperatur-

unterschiedes die Wirkung des Lichtes auf die photographische Platte durchgängig weiter nach rechts in den Banden im B-Spektrum als im A-Spektrum. Man betrachte z. B. die Bande 3371 Å, die in den Aufnahmen 1 und 2 in den A-Spektren viel kräftiger ist als in den B-Spektren, aber in den B-Spektren hat sie eine größere Breite. In der Aufnahme 3 sind die A- und B-Spektren mit den gleichen Belichtungszeiten hergestellt. Hier sieht man sehr deutlich die

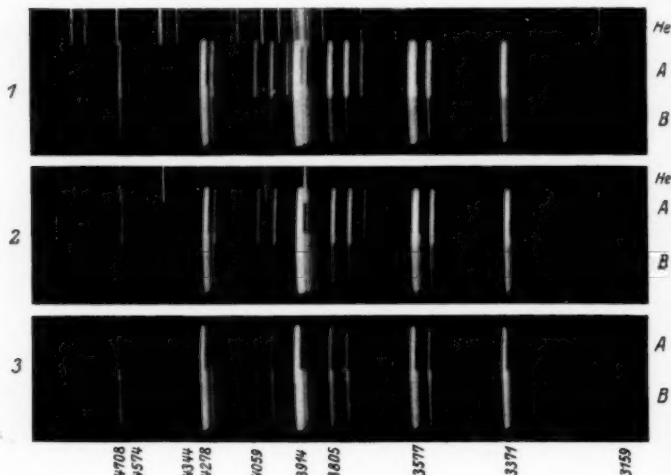


Fig. 7

Bedeutung des Temperaturunterschiedes für die Bande 3371 Å. Derselbe Effekt ist auch ersichtlich bei den anderen Banden.

Bei der positiven Bande 3577 (die Aufnahmen 1, 2 und 3) ist eine Linie an der linken Seite in den B-Spektren. Durch Ausmessung wurde die Wellenlänge dieser Linie zu 3583 Å bestimmt. Es liegt also die negative Bande 3582 Å vor. In den A-Spektren in den Aufnahmen 1 und 2 ist wegen der starken Exponierung die Bande 3582 Å nicht gesondert zu sehen.

Am deutlichsten sieht man die Wirkung des Temperaturunterschiedes in den Aufnahmen 4 und 5 bei der Bande 4278 Å. 4 und 5 sind mit dem Glasspektrographen mit Tele-

objektive aufgenommen. Man sieht in diesen Aufnahmen eine starke Kontraktion bei allen Banden. Am deutlichsten sind hier die Banden 4708 Å, 4278 Å und 4236 Å.

Die Aufnahmen 4 und 5 sind beziehungsweise bei 300 und 600 Volt Spannung aufgenommen. Soweit aus den Spektren ersichtlich ist, ist dieser Unterschied der Spannung ohne Bedeutung für die Intensitätsverteilung der Bandenlinien gewesen; man vergleiche z. B. die Bande 4278 Å.

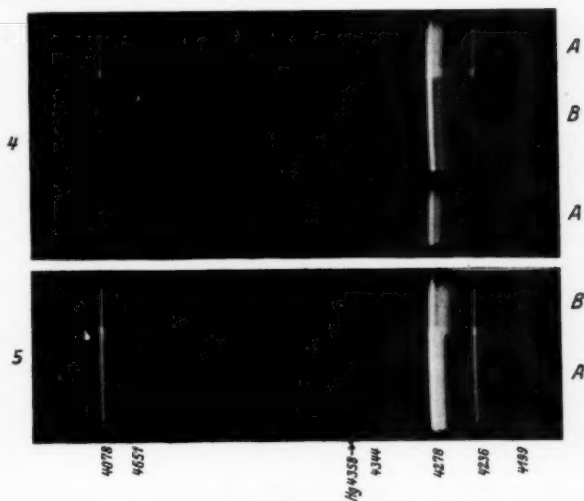


Fig. 8

Mit Bezug auf die Geschwindigkeiten, mit denen sich die Elektronen im Leuchtraum bewegen, sei bemerkt, daß Raum- und Wandladungen die Geschwindigkeiten herabsetzen müssen. Es müssen aber die Geschwindigkeiten mit steigender Spannung auch im Leuchtraum zunehmen, was für eine qualitative Untersuchung hinreichend ist.

Zwischen der Bande 4278 Å und der nächsten Bande 4236 Å ist ein Licht, das in den A-Spektren der Aufnahmen 4, 5, 6, 7 und 8 zu sehen ist. In den B-Spektren ist es durch die Bande 4278 Å verdeckt. Dieses Licht hat ungefähr die Wellenlänge 4253 Å und gehört nicht zu dem Bandenspektrum des Stickstoffs (CO?).

Es ist auch ein fremdes Licht mit der Wellenlänge 4021 Å in den Aufnahmen 6, 7 und 8 zu sehen. Die beiden Lichter sind in den Aufnahmen 9, 10 und 11 verschwunden, die bei höherem Druck aufgenommen sind.

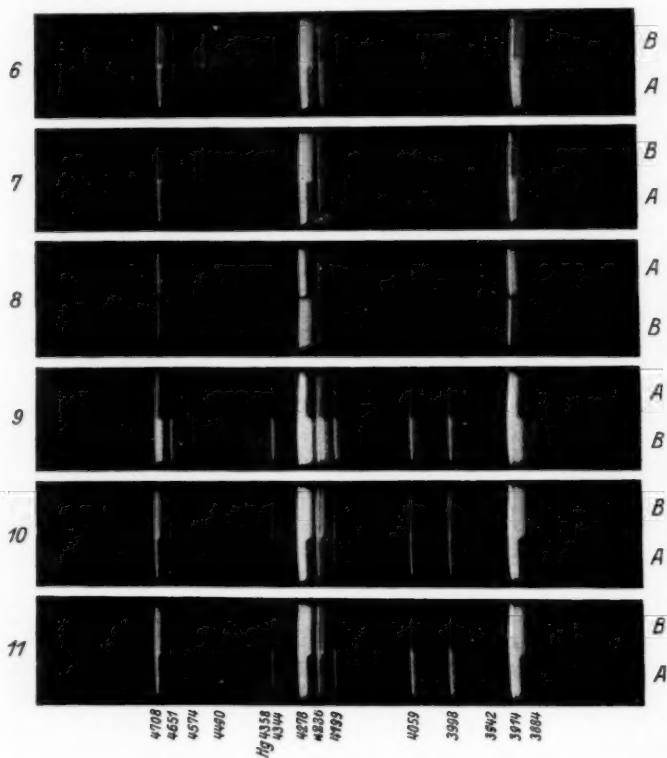


Fig. 9

Die Änderung der Bande 4278 Å, wenn man vom B-Spektrum zum A-Spektrum übergeht, scheint von der Spannung in der Stufe 300 Volt bis 900 Volt unabhängig zu sein. Es sind nämlich die Aufnahmen 6 und 9 bei 300 Volt, 7 und 10 bei 600 Volt und endlich 8 und 11 bei 900 Volt aufgenommen. In diesen 6 Aufnahmen scheint die Kontraktion unabhängig von der Spannung.

Was die Wirkung der Dichte des Gases betrifft, sei folgendes bemerkt. Der Temperaturunterschied bei den Spektren A und B bedingt einen großen Unterschied der Gasdichte im Leuchtraum *A*. Bei der Aufnahme der A-Spektren in den drei Aufnahmen 6, 7 und 8 ist aber die Dichte ungefähr ungeändert gewesen; ebenso ist die Dichte ungeändert während der Aufnahme der drei B-Spektren. In der gleichen Weise verhält es sich bei den Aufnahmen 9, 10 und 11. Bei diesen letzten Aufnahmen ist aber der Druck 4–5mal größer gewesen als bei den drei ersten. Es ist also die Dichte bei den Aufnahmen der A-Spektren in 9, 10 und 11 4–5mal größer als bei den Aufnahmen der A-Spektren in 6, 7 und 8. In derselben Weise verhält es sich mit den sechs B-Spektren. Diese 4–5fache Änderung der Dichte scheint nach den vorliegenden Spektren keine Rolle für die Kontraktion der Banden gespielt zu haben. Man vergleiche z. B. die Bande 4278 Å. Die Bande 3914 Å ist ein anderes charakteristisches Beispiel der Unabhängigkeit der Dichte und Spannungsänderungen. Die Bande tritt in diesen sechs Aufnahmen ungeändert hervor.

Schlußbemerkungen

Die 11 Spektren, die hier reproduziert sind, sind aus 34 Spektren auserwählt, die aber alle den gleichen Effekt zeigen.

Es waren in den vorliegenden Spektren negative Banden, die als besonders charakteristische Beispiele der Unabhängigkeit von dem Druck und der Spannung hervorgehoben wurden. Die positiven Banden, die in den Reproduktionen von dem Glasspektrographen sichtbar sind, sind nicht in diesen Aufnahmen so kräftig, daß man die genannte Unabhängigkeit beurteilen kann. Deutlicher sind einige positive Banden (z. B. 3371 Å) in den Aufnahmen 1, 2 und 3. Diese sind aber bei den gleichen Spannungen und Drucken aufgenommen.

Es waren unter den 34 Aufnahmen auch 6 Aufnahmen von dem Quarzspektrographen, die beziehungsweise bei denselben Drucken und Spannungen wie bei den Aufnahmen 6–11 aufgenommen worden waren. Bei diesen Aufnahmen ist eine Abhängigkeit des Temperatureffektes von der Spannung und dem Druck auch nicht bei den positiven Banden zu beob-

achten. Die einzelnen Banden treten aber bei diesen Aufnahmen bei weitem nicht so deutlich hervor wie in den Aufnahmen des Glasspektrographen.

Soweit die Untersuchungen gehen, deuten die Ergebnisse mit Bestimmtheit daraufhin, daß die Linienintensitätsverteilung in der einzelnen Bande bei dem Stickstoffgas eine Funktion der Temperatur allein sei, und daß sie etwa von dem Druck und der Strahlgeschwindigkeit unabhängig sei.

Es ist jedoch einleuchtend, daß weitere Untersuchungen dieser Art mit Apparatur größerer Dispersion ausgeführt werden müssen. Es wäre wünschenswert die Stufen, in denen man die Spannung und den Druck ändern könne, auszudehnen. Die Grenzen des Druckes in dieser Arbeit waren mit der Form und den Dimensionen des Entladungsrohres gegeben. Der Verfasser hofft in der nächsten Zukunft eine solche Untersuchung zu unternehmen.

Die vorliegende Untersuchung ist auf Vorschlag von Hrn. Professor Vegard ausgeführt worden. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Professor Vegard für seine wertvolle Leitung der Arbeit meinen besten Dank auszudrücken. Ich möchte auch an dieser Stelle Hrn. cand. mag. Tönsberg für seine Arbeit mit der Herstellung des nötigen Quantums flüssiger Luft meinen Dank sagen.

Oslo, Physikalisches Institut.

(Eingegangen 27. November 1928)

**Optische Eigenschaften
trüber Lösungen nicht-metallischer Teilchen
und einige Einzelheiten
über das Pulfrichsche Stufenphotometer
Von Ursula Milthaler**

(Mit 23 Figuren)

Einleitung

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, trübe Lösungen nicht-metallischer Teilchen auf ihre Absorption, seitliche Ausstrahlung und Depolarisation des Tyndall-Lichts hin zu untersuchen.

Zu den Absorptions- und Ausstrahlungsmessungen stand mir das Pulfrichsche Stufenphotometer¹⁾ zur Verfügung. Da die Anwendungsmöglichkeiten dieses Apparates als Absorptions- und Trübungsmesser, welche nur einen kleinen Ausschnitt aus seinem gesamten Anwendungsgebiet darstellen, bisher noch nicht genügend ausprobiert worden sind, so stellte sich zunächst die Notwendigkeit heraus, die Wirkungsweise dieses Apparates näher zu studieren.

Ich habe diesen Abschnitt, welcher der Besprechung des Stufenphotometers als Absorptions- und Trübungsmesser gewidmet ist, an den Anfang gestellt, um in den späteren Abschnitten, welche die mit dem Stufenphotometer angestellten Messungen enthalten, auf ihn zurückgreifen zu können.

Die Arbeit gliedert sich in vier Teile:

I. Anwendungsmöglichkeiten des Stufenphotometers

- a) zu Absorptionsmessungen,
- b) zur Messung der seitlichen Ausstrahlung.

1) C. Pulfrich, Ztschr. f. Instr.kunde 45. S. 35—44, 61—70. 1925.

- II. Prüfung des Beerschen Gesetzes bei trüben Lösungen (Absorptionsmessungen).
- III. Depolarisationsmessungen des Tyndall-Lichts.
- IV. Messung der Intensität der seitlichen Ausstrahlung.

**Anwendungsmöglichkeiten des Stufenphotometers
zu Absorptionsmessungen**

Erste Anordnung¹⁾

Die trübe Lösung befindet sich in einer 10 cm langen Küvette, die mit parallelem Licht beleuchtet wird (vgl. Fig. 1).



Fig. 1

An der Stelle I sei J_0 die eingestrahelte Intensität, nach dem Hindurchgang durch die Schichtdicke z , welche für unseren Apparat 7 cm betrug, d. h. an der Stelle II sei J die eingestrahelte Intensität, dann gilt

$$1) \quad J = J_0 e^{-hz},$$

wo h den Absorptionskoeffizienten bedeutet. Es kann nun sein, daß der eine Teil des absorbierten Lichts seitlich als Licht derselben Wellenlänge ausgestrahlt wird, der andere Teil hingegen in Wärme umgesetzt wird. Ist dann h die Gesamtabsorption, h_1 die Absorption infolge Ausstrahlung, h_2 die Absorption infolge Wärmeumsetzung, so gilt

$$h = h_1 + h_2.$$

An den Stellen I und II seien i_0 bzw. i die ausgestrahlten Intensitäten; dann gilt, da die ausgestrahlte Intensität proportional der eingestrahelten ist,

$$i_0 = h_1 \cdot J_0 \quad \text{und} \quad i = h_1 J.$$

Die Gleichung (1) wird dann unter Berücksichtigung dieser zwei Relationen

$$(2) \quad i = i_0 \cdot e^{-hz}.$$

1) Diese ist bereits von Pulfrich angegeben.

Demnach ist h durch das Verhältnis der ausgestrahlten Intensitäten i/i_0 meßbar.

Diese Methode ist aber nur auf trübe Medien anwendbar; denn die seitliche Ausstrahlung ist das Hilfsmittel zur Messung, wenn man auch immer die Gesamtaborption mißt. Sie hat den Nachteil, daß die Schichtdicke z nicht variabel ist. Arbeitet man mit sehr stark absorbierenden Substanzen, bei denen geringere Schichtdicken erwünscht sind, läßt sich diese Anordnung in folgender, etwas abgeänderter Form benutzen. Die Anordnung Fig. 2 ist, obwohl hier statt einer zwei Küvetten, in denen sich die gleiche trübe Lösung befindet, verwendet werden, prinzipiell dieselbe wie vorher. Durch Verschieben der

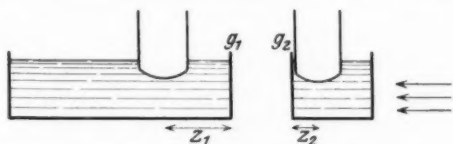


Fig. 2

großen Küvette nach links oder rechts kann man sich die geeignete Schichtdicke herstellen. Die wirksame Schichtdicke ist hier $z_1 + z_2$ (vgl. Fig. 2). Dazu kommt noch der Lichtverlust durch die beiden Glaswände g_1 und g_3 , der durch Veränderung der Schichtdicke z_1 eliminiert werden kann.

Für sehr schwach absorbierende Lösungen, für die eine Schichtdicke von 7 cm (vgl. Fig. 1) noch zu gering ist, kann man das Stufenphotometer in horizontaler Lage¹⁾ benutzen, welche es ermöglicht, verschieden lange Rohre vor den Apparat zu schalten.

Schließlich noch ein Wort über den Grad der Farbengleichheit der beiden Hälften des Gesichtsfeldes. Pulfrich²⁾ betont, daß dieser Apparat in der Anordnung Fig. 1 einen großen Vorteil anderen Trübungsmessern gegenüber habe. Die zu vergleichenden Felder im Gesichtsfeld des Apparates haben nach seiner Ansicht „die gleiche oder doch sehr nahezu die gleiche“ Färbung, was also eine Messung ohne Einschaltung geeigneter Farbfilter ermöglicht. Es heißt da:

1) C. Pulfrich, a. a. O. S. 66—67.

2) C. Pulfrich, a. a. O. S. 36, 44, 64.

„Diese Methode hat, wie mir scheint, vor allen anderen optischen, dem gleichen Zweck dienenden Methoden den Vorzug voraus, daß bei ihr die Verschiedenheit der Färbung der beiden miteinander zu vergleichenden Felder, die bekanntlich die Genauigkeit der Messung in hohem Grade beeinträchtigt, praktisch so gut wie vollkommen in Wegfall gekommen ist.“

Pulfrich gibt auch noch an, daß Versuche an trüben, fluoreszierenden und kolloidalen Lösungen diese seine Überlegung bestätigt hätten. Ich habe ohne passend gewählte Farbfilter bei den von mir untersuchten trüben Lösungen niemals gleiche Färbung der beiden Vergleichsfelder beobachten können, und zwar war die Färbung um so verschiedener, je stärker die Absorption der untersuchten Flüssigkeit war. Diese Tatsache macht sich auch bei fluoreszierenden Lösungen geltend. Die ungleiche Färbung der beiden Felder war nach der Rayleighschen Theorie der Absorption trüber Medien vorauszusehen, da wegen des λ^{-4} -Gesetzes die zuerst durchstrahlten Schichten sozusagen als Rotfilter für die folgenden Schichten wirken. Daß die Wellenlängenabhängigkeit der Absorption beim Beleuchten mit weißem Licht von Einfluß auf das Meßergebnis ist, ergibt sich übrigens schon daraus, daß Pulfrich selbst darauf aufmerksam macht, es komme darauf an, die Küvette stets in dieselbe Stellung unter die Tauchrohre zu bringen, etwa so, daß die vordere Küvettenwand an das rechte Tauchrohr anstoßen möge. Nur so erhalten man miteinander vergleichbare Meßresultate. Eine besondere Erklärung gibt er nicht an, aber offenbar ist sie in dem von uns erwähnten Phänomen zu suchen.

Insofern hat er allerdings recht, als bei seiner Anordnung nicht die außerordentlich großen Farbenunterschiede vorhanden sind, wie bei den Methoden, nach denen man die Intensität des Primärlichts mit der des Sekundärlichts vergleicht.¹⁾

Zweite Anordnung

Aus einem Primärbündel paralleler Strahlen schafft man durch totalreflektierende Prismen zwei Bündel paralleler Strahlen, die von vorn zwei Küvetten K_1 und K_2 , beleuchten (vgl. Fig. 3).

1) Vgl. die Bemerkung im Artikel über Lichtstreuung von R. Gans, Handb. d. Experimentalphysik 19. S. 378. Leipzig 1928.

Diese beiden Küvetten, welche mit der gleichen trüben Lösung gefüllt sind, dienen lediglich dazu, die Vergleichsfelder im Stufenphotometer zu erhellen. Man könnte an ihrer Stelle auch trübe Glaskörper verwenden, die außerdem den Flüssig-

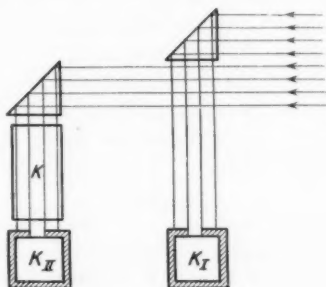


Fig. 3

keiten gegenüber den Vorzug der Unveränderlichkeit hätten. In den einen Strahlengang schaltet man die Küvette K , zuerst etwa mit destilliertem Wasser, dann mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt. Mit dieser Anordnung kann man auch die Absorption nicht-trüber Medien messen. Sie hat den Vorteil anderen Anordnungen gegenüber, daß man hier mit jeder Schichtdicke arbeiten kann.

Dritte Anordnung

Paralleles Licht wird nacheinander durch drei Küvetten geschickt (Fig. 4). In K_I und K_{II} befinden sich irgendwelche



Fig. 4

geeignet gewählte trübe Lösungen, die nur zur Erhellung der Vergleichsfelder im Stufenphotometer dienen. Würfel aus trübem Glase würden auch hier wegen ihrer Unveränderlichkeit besser sein. In K befinde sich zunächst etwa destilliertes Wasser („Nullstellung“), dann die zu untersuchende Lösung.

Man wählt die Lösungen in K_I und K_{II} am besten derart, daß die Nullstellung bei 1,00 liegt (d. h. die Blende des rechten Rohres möglichst weit offen ist). Mit dieser Anordnung kann man auch die Absorption nicht-trüber Medien messen. Sie hat den Nachteil anderen Anordnungen gegenüber, daß die größte zu erreichende Schichtdicke etwa 4 cm beträgt.

Ich habe zum Vergleich der oben angegebenen Anordnungen untereinander die Absorption von Gummiguttlösungen mit allen drei Anordnungen bestimmt und fand unter Benutzung des grünen Stufenphotometerfilters L_{II} für h die in Tab. 1 angegebenen Werte.

Tabelle 1

Konzentration (relativ)	1. Anordnung ($z = 7$ cm)	2. Anordnung ($z = 9,95$ cm)	3. Anordnung ($z = 2,94$ cm)
1	$61,55 \cdot 10^{-3}$	$65,51 \cdot 10^{-3}$	$62,50 \cdot 10^{-3}$
2	118,59.	121,20.	128,28.
3	195,79.	179,65.	187,03.
4	260,92.	253,68.	261,64.

**Anwendungsmöglichkeiten des Stufenphotometers
zur Messung der seitlichen Ausstrahlung in relativem Maß**

Erste Anordnung

Paralleles Licht geht nacheinander durch zwei Küvetten. In K_I befindet sich eine Vergleichsflüssigkeit, in K_{II} die zu

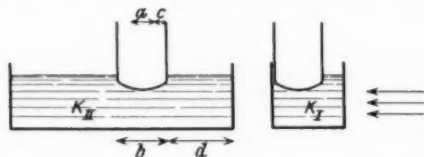


Fig. 5

untersuchende trübe Lösung (vgl. Fig. 5). K_{II} füllt man nacheinander mit den fraglichen trüben Lösungen, während die trübe Lösung in K_I bzw. ein dort befindlicher trüber Glaswürfel stets unveränderlich bleibt. Hier kommt aber eine „Korrektion“ in Frage, die von der Gesamtabsorption der Flüssigkeit in K_{II} abhängt, und die daher rührt, daß das Primärlicht in K_{II} erst die Strecke $c + d$ (Fig. 5 und 6) durch-

laufen muß, ehe es die gemessene Ausstrahlung veranlaßt. Diese „Korrektion“ soll deshalb zunächst abgeleitet werden.

Maßgebend für die mit dem Stufenphotometer wahrgenommene Intensität ist die Lichtmenge, die durch die unveränderliche quadratische Blende unterhalb des linken Objektivs in den Apparat eintritt.

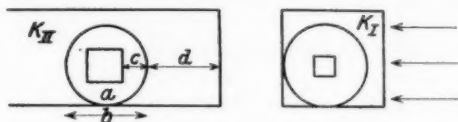


Fig. 6

Fig. 6 zeigt unsere Versuchsanordnung von oben gesehen. Hier ist

a die Seite der quadratischen, nicht veränderlichen Blende,
 b der Durchmesser des Tauchrohrs,

$$c = \frac{b - a}{2},$$

d der Abstand der vorderen Küvettenwand von dem Tauchrohr.

Für unsern Apparat war

$$a = 0,85 \text{ cm},$$

$$b = 1,90 \text{ cm},$$

$$c = 0,53 \text{ cm}.$$

Ferner haben wir bei unsern Messungen durch die Stellung der Küvette K_{II} d von 0 bis etwa 5,5 cm variiert.

Nennen wir i_0 die in K_{II} einfallende Intensität, so ist

$$\frac{i}{i_0} = \frac{\int_0^{d+c+a} h_1 \cdot e^{-hx} dx}{a} = \frac{h_1}{a \cdot h} (e^{-(d+c)h} - e^{-(d+c+a)h}).$$

Führt man unsere Apparatkonstanten zahlenmäßig ein, so wird

$$(3) \quad h_1 = \frac{i}{i_0} \cdot \frac{0,85 h}{e^{-hd}(e^{-0,53h} - e^{-1,38h})}$$

Die Ablesung i/i_0 gibt also nicht die seitliche Ausstrahlung an, sondern der Ausdruck

$$h_1 = \frac{i}{i_0} \cdot F(h, d),$$

wobei

$$F(h, d) = \frac{0,85 h}{e^{-h d} (e^{-0,53 h} - e^{-1,38 h})}$$

als „Korrektionsfaktor“ bezeichnet werden soll. Dieser „Korrektionsfaktor“ hängt von h und d ab. Formel (3) wird besonders einfach für $d = 0$, d. h. wenn die vordere Küvettenwand an das Tauchrohr anstößt. Dann ist

$$F(h) = \frac{0,85 h}{e^{-0,53 h} - e^{-1,38 h}}.$$

$F(h)$ ist in Tab. 2 niedergelegt und in Fig. 7 graphisch dargestellt.

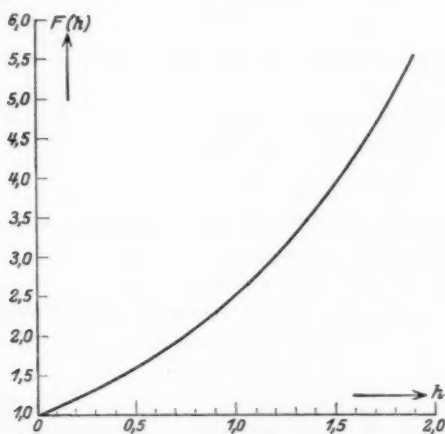


Fig. 7

Tabelle 2

h	$F(h)$	h	$F(h)$
0,1	1,10	1,1	2,76
0,2	1,21	1,2	3,01
0,3	1,33	1,3	3,29
0,4	1,46	1,4	3,59
0,5	1,60	1,5	3,92
0,6	1,75	1,6	4,27
0,7	1,92	1,7	4,66
0,8	2,10	1,8	5,05
0,9	2,31	1,9	5,52
1,0	2,52	2,0	6,00

Man sieht, daß die „Korrektion“ beim Vergleich der Ausstrahlung verschieden stark absorbierender trüber Flüssigkeiten sehr erheblich werden kann. Der Einfluß der „Korrektion“ sei an folgenden Zahlenbeispielen (Tab. 3), die sich auf den günstigsten Fall, $d = 0$, beziehen und die den Messungen an fünf verschieden stark absorbierenden Gummiguttlösungen entsprechen, von denen die ersten drei mit einer Intensität A , die übrigen mit einer Intensität $B (\neq A)$ verglichen wurden, noch besonders illustriert.

Tabelle 3

h	„Unkorrigiert“	„Korrigiert“
	$\frac{i}{i_0}$	$\frac{i}{i_0} \cdot F(h)$
0,066	0,132	0,141
0,13	0,247	0,279
0,34	0,523	0,722
1,51	0,784	3,097
2,04	0,936	5,813

Man sieht deutlich, wie stark die gemessenen „unkorrigierten“ Werte von den „korrigierten“ abweichen.

Den in Formel (3) auftretenden Einfluß von d habe ich an einer Mastix- und einer Gummiguttlösung experimentell nachgeprüft. Tab. 4 gibt die Meßresultate wieder.

Tabelle 4

d cm	Mastixlösung ($h = 0,288$)		Gummiguttlösg. ($h = 0,401$)	
	$\frac{i}{i_0}$	$\frac{i}{i_0} \cdot F(h, d)$	$\frac{i}{i_0}$	$\frac{i}{i_0} \cdot F(h, d)$
0	0,817	1,076	0,824	1,206
1	0,682	1,198	0,581	1,270
2	0,516	1,209	0,388	1,267
3	0,360	1,125	0,270	1,316
4	0,311	1,296	0,170	1,244

Da hierbei die Küvette nur mit der Hand an einer provisorisch angebrachten Millimeterskala verschoben wurde, so konnte der Abstand d nicht sehr genau bestimmt werden, und auf diese Weise erklären sich die Abweichungen der Werte für $\frac{i}{i_0} \cdot F(h, d)$ untereinander.

Bei Pulfrich findet man einen Hinweis auf eine Anordnung, die prinzipiell dieselbe ist wie unsere Anordnung Fig. 5. Es heißt da¹⁾: „Für kleinere Flüssigkeitsmengen ist das Gefäß mit quadratischer Bodenfläche und 15 cm³ Inhalt bestimmt. Das Gefäß kommt unter das linke Tauchrohr zu stehen. Auf die rechte Seite setzt man das Gehäuse mit einer unter 45° geneigten Glasplatte darin, und zwar entweder so, daß das von der Glasplatte gespiegelte Licht der Lampe direkt in das Photometer geleitet wird, oder zuerst nach unten auf eine darunter gelegte Barytweißplatte, die dann noch oben durch die Glasplatte hindurch das Vergleichslicht dem Rohr zuführt. Eine Messung des Helligkeitsverhältnisses kann hierbei natürlich nur unter Anwendung eines passend gewählten Farbfilters erfolgen.“

Pulfrich glaubt, so die Absorption zu messen, ebenso wie nach der Anordnung Fig. 1. Daß es sich hier aber um Messung der seitlichen Ausstrahlung an einer bestimmten Stelle der Flüssigkeit handelt, ist nach unseren letzten Ausführungen klar. Auf einen Einfluß der Stellung der Küvette, der, wie wir wissen, recht erheblich werden kann, kommt Pulfrich an dieser Stelle überhaupt nicht zu sprechen.

Zweite Anordnung (Becherglas-methode²⁾)

Justierung der Lichtquelle

Als Vergleichsintensität benutzt man beim Becherglasapparat die Ausstrahlung trüber Glaskörper. Die Versuche, die ich anstellte, um die beiden von der Firma mit 8 und 100 bezeichneten Glaskörper aufeinander zu beziehen, gaben mir ein geeignetes Hilfsmittel zur Justierung der Lichtquelle an die Hand. Da mir bei der Becherglas-methode ein Stufenphotometer mit zwei variablen Blenden zur Verfügung stand, konnte ich die beiden Glaskörper derart aufeinander beziehen, daß links der eine, rechts der andere stand, und umgekehrt. Die beiden Ablesungen stimmten aber nicht überein. Das mußte auf einer Unsymmetrie in der Beleuchtung beruhen.

1) C. Pulfrich, a. a. O. S. 66.

2) Zeiss' Stufenphotometer. Mess. 430/II. Aufl. 1927. S. 18—22.

Da zur Beleuchtung keine punktförmige, sondern eine spiralgige Lichtquelle dient, kommt es natürlich darauf an, die Leuchtschnecke symmetrisch anzuordnen, so, daß sie von vorn nach hinten oder von links nach rechts zeigt. Bei beiden Lampenstellungen konnten die Glaskörper eindeutig aufeinander bezogen werden, und zwar verhalten sich die mit dem Becherglasapparat gemessenen Ausstrahlungen der Glaskörper 8 und 100 zueinander wie 1,77:1. Ist nur eine der beiden Blenden variabel, so hat man die Lichtquellenstellung etwa so zu justieren, daß man auf beide Seiten gleiche Trübungen bringt, beide Blenden gleichmacht und dann die Lampe so lange um ihre vertikale Achse dreht, bis beide Hälften des Gesichtsfeldes gleich hell erscheinen.

Neuerdings macht Zeiss selbst auf die Lampenstellung aufmerksam.

Nach den vorhergehenden Überlegungen bezüglich der Anordnung des Stufenphotometers zur Messung der seitlichen Ausstrahlung trüber Medien vermutete ich, daß bei der Becherglas- oder Becherglasmethode der Durchmesser der zur Aufnahme der Flüssigkeit dienenden Glasgefäße auf die Einstellung von Einfluß sei.¹⁾ Diese Vermutung bestätigte sich. Die diesbezüglichen Messungen wurden an Gummiguttlösungen der Konzentration $0,116 \cdot 10^{-4}$ bis $11,586 \cdot 10^{-4}$ g/cm³ bei den Gefäßdurchmessern $d = 8,7; 14,4; 17,5; 24,2$ mm angestellt, und zwar wurden sie auf den von der Firma mit 8 bezeichneten Glaskörper bei der Blendenstellung 1,00 bezogen. Es ergab sich,

1. daß die mit der Becherglasmethode gemessene Ausstrahlung mit wachsender Konzentration zunächst zunimmt, dann abnimmt,

2. daß man verschiedene Kurven für verschiedene Gefäßdurchmesser erhält,

3. daß die Maxima dieser Kurven sich mit abnehmendem Gefäßdurchmesser nach der Seite zunehmender Konzentrationen hin verschieben.

Fig. 8 gibt ein Beispiel für diese Kurven; als Abszisse ist die Konzentration, als Ordinate die mit dem Becherglasapparat gemessene Ausstrahlung aufgetragen. Zum Vergleich

1) Wenigstens bei stärkeren Trübungen.

wurden an denselben Gummiguttlösungen bis zur Konzentration $5,79 \cdot 10^{-4}$ Messungen mit der Anordnung Fig. 5 vorgenommen, und es ergab sich, daß die „korrigierte“ Ausstrahlung im Sinne des vorigen Abschnitts der Konzentration proportional ist, so daß man schließen kann:

Die mit dem Becherglasapparat gemessene Ausstrahlung gibt nicht die „korrigierte“ Ausstrahlung im Sinne des vorigen

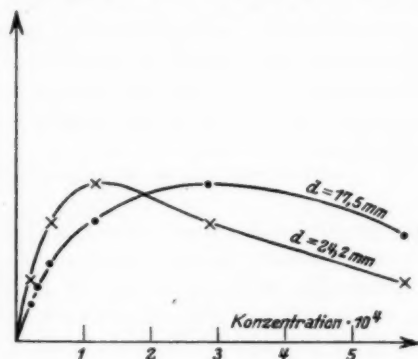


Fig. 8

Abschnitts an, sondern die durch Absorption gefälschte Ausstrahlung, und zwar kommt die Fälschung bei geringen Konzentrationen kaum, bei starken jedoch recht erheblich in Frage.

Wie schon oben unter 3. bemerkt wurde, rücken mit abnehmendem Gefäßdurchmesser die Maxima der Kurven vom Typus Fig. 8 nach der Seite zunehmender Konzentration, d. h. der abfallende, also der „gefälschte“ Teil der Kurve tritt bei geringem Gefäßdurchmesser erst im Bereich starker Konzentrationen in Erscheinung, mit andern Worten: Je geringer der Gefäßdurchmesser, desto geringer die Fälschung durch Absorption. Um eine gleichmäßige Erhellung des Gesichtsfeldes zu erreichen, darf man natürlich nicht zu geringe Durchmesser verwenden. Neuerdings macht Zeiss darauf aufmerksam, daß nur Durchmesser von 18—19 mm an aufwärts brauchbar seien. Ich überzeugte mich mit Hilfe der Vorschlaglupe davon, daß bei dem Durchmesser $d = 8,7 \text{ mm}$ das Gesichtsfeld bei der

Blendenstellung 1,00 allerdings nicht mehr gleichmäßig erhellt wird, wohl aber bei den von mir zu den oben erwähnten Messungen verwendeten Blendenstellungen 0,15 und darunter, so daß eine Fälschung meiner Messungen infolge zu geringen Gefäßdurchmessers ausgeschlossen ist.

Prüfung des Beerschen Gesetzes

Neuere Untersuchungen über die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes an trüben Lösungen lagen vor bei A. Boutaric¹⁾, Ch. Chéneveau und R. Audubert²⁾, T. Isnardi³⁾ und M. Weiler.⁴⁾ Die meisten der angeführten Verfasser hatten sich die Prüfung dieses Gesetzes gar nicht zum Ziel gesetzt; sie behandelten vielmehr Probleme, bei denen nebenbei auch noch Absorptionsmessungen in Abhängigkeit von der Konzentration angestellt wurden, und aus denen ich dann Folgerungen über die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes ziehen konnte. Nur Isnardi hat direkt das Beersche Gesetz studiert. Die folgenden Tabellen geben links vom starken Strich die bei den einzelnen Verfassern angegebenen Werte, rechts die daraus von mir berechneten Daten wieder.

Tabelle 5

Konzentration (relativ)	J/J_0	h (relativ)	h/c (relativ)
1	0,844	0,0737	737
2	0,729	0,1373	687
3	0,678	0,1688	563
3	0,671	0,1733	578
5	0,586	0,2321	464
5	0,570	0,2441	488
5	0,600	0,2218	444
5	0,590	0,2291	458
10	0,345	0,4622	462
15	0,197	0,7055	704

Tab. 5 enthält die Messungen von Boutaric, die er vermutlich an Mastixlösungen verschiedener, aber nur relativ angegebener Konzentration angestellt hat. Da er außerdem nicht

1) A. Boutaric, *Le Radium* 11. S. 74. 1914.

2) Ch. Chéneveau u. R. Audubert, *Compt. rend.* 168. S. 766. 1919.

3) T. Isnardi, *Ann. d. Phys.* 62. S. 573. 1920.

4) M. Weiler, *Ann. d. Phys.* 74. S. 347. 1924.

angibt, bei welchen Wellenlängen er die Werte für J/J_0 ermittelt hat, können seine Messungen nicht zu andern in Beziehung gesetzt werden. Bei der Konzentration 3 sind von Boutaric zwei, bei der Konzentration 5 vier verschiedene Lösungen untersucht worden. Er hat auch zeitliche Änderungen der Lösungen festgestellt, jedoch beziehen sich sämtliche in Tab. 5 angeführten Angaben mit Ausnahme der letzten auf Lösungen, die direkt nach der Herstellung gemessen wurden, weshalb die letzte Messung etwas unsicher ist.

Die letzte Spalte der Tab. 5 bzw. die graphische Darstellung in Fig. 9 zeigt, daß nach Boutaric das Beersche

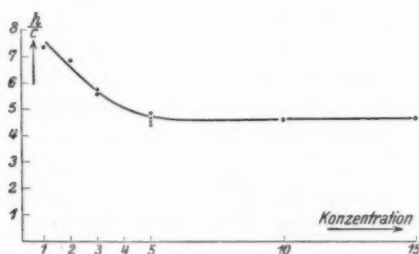


Fig. 9

Gesetz für kleine Konzentrationen ungültig ist. Jedoch ist es fraglich, ob die Abweichung für verdünnte Lösungen nicht vielleicht auf Meßfehler bei den geringen Absorptionen zurückzuführen ist.

Tabelle 6

Substanz	c (g/cm ³)	h	h/c
Mastix (Schichtdicke 4 cm)	$0,60 \cdot 10^{-4}$	$976 \cdot 10^{-4}$	1627
	0,41	725	1768
	0,306	527	1722
	0,206	378	1835
	0,150	266	1773
Chlorsilber (Schichtdicke 8 cm)	0,55	686	1247
	0,354	488	1374
	0,177	272	1537
	0,088	154	1750

Tab. 6 gibt die bei der Wellenlänge $\lambda = 520 \mu\mu$ von Chéneveau und Audubert an Mastix- und Chlorsilberlösungen gefundenen Meßresultate wieder, die wegen der sehr genauen Angaben mit andern Meßresultaten verglichen werden können. Aus Fig. 10 ersieht man, daß die Abweichungen vom Beerschen Gesetz bei Mastix unterhalb, bei Chlorsilber oberhalb 10 Proz. liegen, so daß also in dem untersuchten Bereich das Beersche Gesetz für Mastixlösungen noch halbwegs gilt,

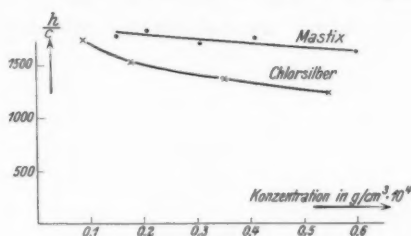


Fig. 10

wenn auch ein systematischer Gang unverkennbar ist, für Chlorsilberlösungen hingegen nicht mehr.

Isnardi bestätigt das Beersche Gesetz für Gummiguttlösungen im Bereich der Konzentrationen $0,2 \cdot 10^{-4}$ bis $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$. Unstimmigkeiten bezüglich der Konzentrationsangaben innerhalb der Isnardischen Arbeit lassen sich wohl auf Druckfehler zurückführen.

Tabelle 7

λ $\mu\mu$	c (g/cm^3)	h	h/c
490	$3 \cdot 10^{-7}$	0,1865	$0,0622 \cdot 10^7$
490	2,38 ·	0,0996	0,0419 ·
546	2,38 ·	0,0961	0,0404 ·
546	3 ·	0,1351	0,0450 ·
?	2,2 ·	0,154	0,07 ·
?	$1,9 \cdot 10^{-6}$	0,030	$0,0158 \cdot 10^9$
?	2,4 ·	0,047	0,0196 ·
?	3,0 ·	0,057	0,0190 ·

Tab. 7 enthält die Weilerschen Messungen an sehr verdünnten Mastixlösungen bei verschiedenen Wellenlängen. Für die letzten

vier Messungen fehlen diesbezügliche Angaben. Abgesehen von dieser Unsicherheit sieht man aus den Weilerschen h/c -Werten, die nicht einmal der Größenordnung nach unter sich und erst recht nicht mit den entsprechenden Werten von Chéneveau und Audubert übereinstimmen, daß h/c mit abnehmender Konzentration zunimmt, also in demselben Sinn wie bei den früher angegebenen Messungen, die das Beersche Gesetz nicht bestätigen.

Ich habe nun Gründe für diese sich teilweise widersprechenden Angaben herauszufinden versucht und benutzte zu

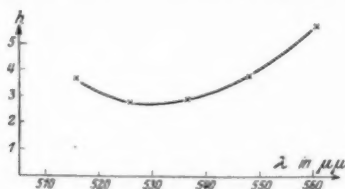


Fig. 11

meinen Messungen die eine oder die andere der Stufenphotometeranordnungen, die ich im ersten Teil der Arbeit ausführlich beschrieben habe. Sämtliche Absorptionsmessungen sind mit Hilfe des grünen Stufenphotometerfilters L_n , dessen Absorptionskurve in Fig. 11 wiedergegeben ist, ausgeführt worden

Tabelle 8

Anordnung	c (g/cm ³)	h	h/c	Fig. 12
Fig. 3 (Schichtdicke 9,95 cm)	0,347 · 10 ⁻⁴ 0,694 · 1,041 · 1,388 ·	65,51 · 10 ⁻³ 121,20 · 179,65 · 253,68 ·	1888 1747 1726 1828	●
Fig. 3 (Schichtdicke 2,94 cm)	1,735 · 10 ⁻⁴ 2,082 · 2,429 · 2,779 ·	314,84 · 10 ⁻³ 377,65 · 457,65 · 515,23 ·	1815 1814 1884 1854	⊙
Fig. 4 (Schichtdicke 2,39 cm)	2,779 · 10 ⁻⁴ 3,335 · 4,447 · 5,558 ·	1089,5 · 10 ⁻³ 1199,6 · 1346,1 · 1454,4 ·	3920 3597 3027 2617	×

Ich begann meine Messungen an Gummiguttlösungen, und zwar untersuchte ich das Konzentrationsintervall von $0,347 \cdot 10^{-4}$ bis $5,558 \cdot 10^{-4}$ g/cm³ in drei Teilintervallen, denen drei Meßreihen in Tab. 8 entsprechen. Da von mir im Gegensatz zu Isnardi eine zeitliche Änderung der Absorption festgestellt wurde, und zwar wächst die Absorption, allerdings in geringem Maße, mit zunehmendem Alter der Lösungen, wurden für jede Meßreihe die nötigen Lösungen frisch hergestellt und sofort nach der Herstellung gemessen. Als Ausgangslösung, die direkt

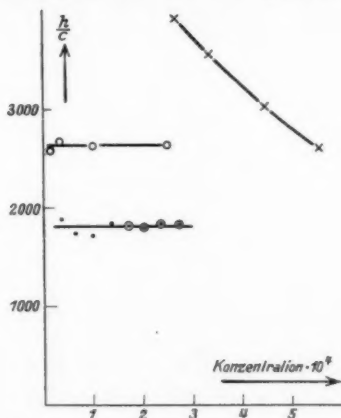


Fig. 12

aus einer alkoholischen Gummiguttlösung hergestellt wurde, diente innerhalb einer Meßreihe die jeweils stärkste Konzentration. Die Messungen bestätigen die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes im Bereich der Konzentrationen $0,347 \cdot 10^{-4}$ bis $2,779 \cdot 10^{-4}$ g/cm³ (vgl. Fig. 12). Die Isnardischen h/c -Werte, die zum Vergleich in Fig. 12 eingetragen sind (o), stimmen nicht mit den von mir ermittelten Werten überein, sondern sind größer, was daran liegen kann, daß die Korngröße eine andere war. Auffallend bei meinen Messungen ist, daß nicht nur die im höchsten Konzentrationsintervall (x) geltenden Absorptionen dem Beerschen Gesetz nicht gehorchen, sondern daß der für die kleinste Konzentration dieses Intervalls ermittelte Wert von h/c über das Doppelte so groß ist,

als der für die gleiche Konzentration $c = 2,779 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ gültige Wert des zweiten Konzentrationsintervalls (\odot). Es ergibt sich also ein Einfluß der Konzentration der Ausgangslösung, d. h. also wohl der Korngröße. Um in diese Erscheinung tiefer einzudringen, habe ich bei Mastixlösungen das von mir untersuchte Konzentrationsintervall in Teilintervallen studiert, die sich nicht bloß aneinander anschließen, sondern sich zum Teil überlagern. Die Resultate dieser Messungen geben Tab. 9 und Fig. 13 wieder.

Ich untersuchte das Konzentrationsintervall $0,27 \cdot 10^{-4}$ bis $12,72 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ in fünf Teilintervallen, die sich, wie gesagt,

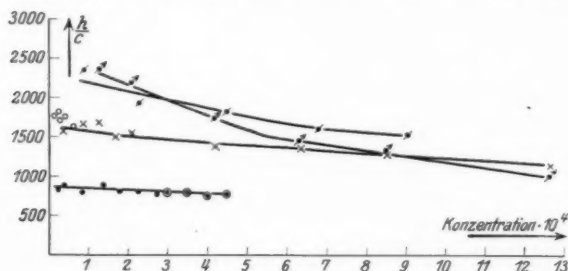


Fig. 13

größtenteils überlagern. Jedem Teilintervall entspricht eine Meßreihe in Tab. 9. Für jede Meßreihe wurden die nötigen Lösungen neu hergestellt und sofort untersucht. Als Ausgangslösung innerhalb einer Meßreihe diente wieder die jeweils stärkste Konzentration. Aus den Messungen folgt, daß das Verhalten von Mastix dem von Gummigutt sehr ähnlich ist. Wieder erhält man bei gleicher Konzentration und verschieden stark konzentrierten Ausgangslösungen verschiedene Werte für h .

Wieder gilt das Beersche Gesetz innerhalb eines bestimmten Bereiches ($c = 0,27 \cdot 10^{-4}$ bis $4,53 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$), aber nicht mehr in diesem Bereich, wenn man, von sehr starken Konzentrationen ausgehend ($c = 12,72 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$), zu geringeren Konzentrationen ($c = 0,91 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$) übergeht, und zwar verläuft die Kurve h/c als Funktion der Konzentration entsprechend der Kurve bei Gummigutt. Die von Chéneveau

Tabelle 9

Anordnung	c (g/cm ³)	h	h/c	Fig. 13
Fig. 1 (Schichtdicke 7 cm)	$0,27 \cdot 10^{-4}$	$22,04 \cdot 10^{-3}$	816	●
	0,36.	31,35.	871	
	0,91.	73,22.	805	
	1,36.	120,56.	886	
	1,81.	151,22.	835	
	2,26.	187,50.	830	
	2,72.	220,26.	809	
Fig. 4 (Schichtdicke 2,94 cm)	$3,01 \cdot 10^{-4}$	$252 \cdot 10^{-3}$	801	○
	3,51.	278.	792	
	4,01.	303.	755	
	4,53.	352.	777	
Fig. 4 (Schichtdicke 1 cm)	$0,91 \cdot 10^{-4}$	$213,5 \cdot 10^{-3}$	2346	●
	2,26.	440,0.	1947	
	4,52.	824,3.	1824	
	6,78.	1089,8.	1607	
	9,04.	1388,4.	1536	
Fig. 4 (Schichtdicke 2,94 cm)	$0,42 \cdot 10^{-4}$	$66,0 \cdot 10^{-3}$	1571	×
	0,85.	140,5.	1653	
	1,27.	211,0.	1661	
	1,70.	255,5.	1500	
	2,12.	329,7.	1555	
	4,24.	589,9.	1391	
	6,36.	868,2.	1365	
	8,48.	1077,4.	1271	
	12,72.	1403,1.	1103	
Fig. 3 [Schichtdicke ¹⁾ 2,94 cm]	$1,27 \cdot 10^{-4}$	$299,8 \cdot 10^{-3}$	2361	↗
	2,12.	465,8.	2197	
	4,24.	734,2.	1732	
	6,36.	945,7.	1487	
	8,48.	1080,9.	1275	
	12,72.	1272,1.	1000	

und Audubert gemessenen Werte sind zum Vergleich in Fig. 13 eingetragen worden (○).

Außerdem bestätigen meine Messungen, daß die Absorption h , gemessen bei verschiedenen Schichtdicken und umgerechnet auf die Schichtdicke eins, dieselbe ist, was keineswegs selbstverständlich ist, wenn die Ausstrahlung zweiter und höherer Ordnung noch mit in Frage kommt.

1) Die letzten drei Messungen dieser Tabelle sind mit der Schichtdicke 2,39 cm ausgeführt.

An Gelatine in Wasser konnte innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches das Beersche Gesetz bestätigt werden (Tab. 10). Als Ausgangslösung diente wieder die stärkste Konzentration, die etwa $120 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ betrug.

Tabelle 10

Anordnung	c (relativ)	h	h/c
Fig. 1 (Schichtdicke 7 cm)	3	$41,67 \cdot 10^{-3}$	695
	4	58,50.	731
	5	72,04.	720
	10	154,54.	773
	15	219,61.	732
	20	280,90.	702

**Absorptionsmessungen
mit dem König-Martensschen Spektralphotometer**

Nach Abschluß der bisherigen Messungen am Stupho prüfte ich mit dem König-Martensschen Spektralphotometer nochmals an Gummiguttlösungen das Beersche Gesetz nach. Hier standen die Schichtdicken 25, 12, 5, 2, 1, 0,1 cm zur Verfügung, also ein bedeutend größerer Bereich als früher beim Stupho. Der bisher untersuchte Konzentrationsbereich (bis $c = 5,558 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$) konnte also wesentlich erweitert werden (bis $c = 34,74^{-4} \text{ g/cm}$). Aber auch der Gültigkeitsbereich des Beerschen Gesetzes konnte erweitert werden und zwar auf Grund einer besonderen Herstellungsart der Lösung, auf die ich zunächst eingehen will. Ein gemessenes Volumen alkoholischer Gummiguttlösung wurde einem gemessenen Volumen heißen Wassers unter stetem Schütteln zugesetzt, dann wurde diese Lösung unter fließendem Wasser, also ziemlich rasch abgekühlt, bis sie Zimmertemperatur angenommen hatte. Diese Lösung diente nun als Ausgangslösung, aus der durch Verdünnen die übrigen Konzentrationen gewonnen wurden. Der Einfluß des Kühlprozesses wird durch folgende Beobachtung recht deutlich. Von einer Ausgangskonzentration $c = 5,79 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ wurde die eine Hälfte rasch, die andere langsam abgekühlt, und als beide auf Zimmertemperatur waren, stellte es sich heraus, daß die Absorption der langsam abgekühlten etwa

doppelt so stark war wie die der rasch abgekühlten. Tab. 11 und Fig. 14 geben die bei $\lambda = 536,5 \mu\mu$ an rasch gekühlten Gummiguttlösungen ausgeführten Messungen wieder.

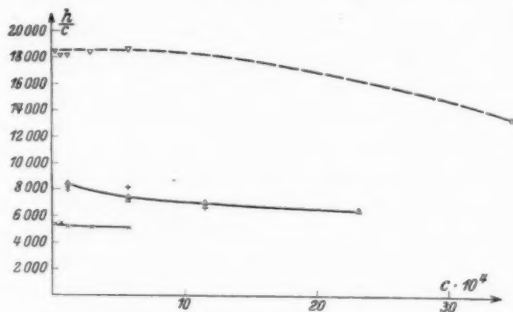


Fig. 14

Tabelle 11

c (in g/cm^3)	π (cm)	h	h/c	Fig. 14
$5,790 \cdot 10^{-4}$		2,9833	5153	×
2,895 .		1,4929	5157	
1,158 .		0,6113	5279	
0,4825 .		0,2622	5434	
0,2316 .		0,1226	5393	
$11,58 \cdot 10^{-4}$		7,804	6739	+
5,79 .	1	4,743	8191	
5,79 .	0,1	4,276	7385	
1,158 .	2	0,9317	8046	
1,158 .	1	0,9363	8085	
$23,16 \cdot 10^{-4}$		14,964	6461	▽
11,58 .		8,080	6978	
5,79 .	0,1	4,202	7257	
5,79 .	1	4,278	7388	
1,158 .		0,9741	8412	
$34,74 \cdot 10^{-4}$		46,964	13519	▽
5,790 .		10,792	18639	
2,895 .		5,8477	18472	
1,158 .		2,1172	18282	
0,4825 .		0,8795	18228	
0,2316 .		0,4287	18510	

Man ersieht daraus,

1. daß der Gültigkeitsbereich des Beerschen Gesetzes erweitert worden ist (vgl. Fig. 12),

2. daß der Wert für h/c mit der Konzentration der Ausgangslösung zunimmt. Man bemerkt übrigens schon mit bloßem Auge, daß die Lösungen, die aus einer Ausgangslösung geringer Konzentration gewonnen waren, blau, die, welche aus einer konzentrierteren Ausgangslösung gewonnen waren, bei derselben Konzentration weiß aussahen.

Schließlich bemerkt man dieselbe Erscheinung, wie sie früher angedeutet ist, daß nämlich das Beersche Gesetz nicht mehr gilt, wenn man sehr starke Konzentrationen als Ausgangslösungen verwendet. Schon mit bloßem Auge ließen sich an einigen durch Verdünnung der sehr konzentrierten Ausgangslösung hergestellten Lösungen grobe, faserige Gummiguttteilchen feststellen; man weiß aber, daß für die Absorption trüber Medien nicht nur die Konzentration, sondern auch die Teilchengröße der suspendierten Substanz maßgebend ist. Treten beim Verdünnen Zusammenballungen der Teilchen ein, so muß die Absorption dieser Lösungen, und damit auch h/c , unverhältnismäßig groß sein, wie es ja auch tatsächlich von mir beobachtet worden ist. Auch in den Fällen, bei denen Abweichungen vom Beerschen Gesetz festgestellt wurden (Fig. 12), aber eine Inhomogenität der Lösung mit bloßem Auge noch nicht zu erkennen war, müssen die Abweichungen wohl auf die oben angegebene Erscheinung zurückgeführt werden.

Depolarisationsmessungen

Gleichzeitig wurden die Substanzen, an denen das Beersche Gesetz nachgeprüft worden war, auf den Polarisationszustand des von ihnen zerstreuten Lichts hin untersucht. Unter Depolarisationsgrad Θ versteht man ¹⁾ folgenden Ausdruck

$$\Theta = \frac{J_2}{J_1 - J_2},$$

wo J_1 und J_2 die Intensitäten des horizontal bzw. vertikal

1) R. Gans, Ann. d. Phys. 62. S. 331 Formel (43). 1920.

schwingenden Lichtes bedeuten. Der Messung direkt zugänglich ist $\frac{J_2}{J_1} = \operatorname{tg}^2 \varphi = A$. Dann wird obige Gleichung:

$$\Theta = \frac{\operatorname{tg}^2 \varphi}{1 - \operatorname{tg}^2 \varphi} = \frac{A}{1 - A}.$$

Isnardi¹⁾ hatte gefunden, daß die Depolarisation trüber Medien von ihrer Konzentration abhängt. Er beobachtete die Depolarisation an Gummigutt- und Mastixlösungen für natürliches und linear polarisiertes einfallendes Licht und verglich seine Messungen mit der Theorie von Gans.²⁾ Ausführliche Untersuchungen über den Polarisationszustand an Kolloiden hat Lange³⁾ angestellt. Nicht unerwähnt dürfen die Messungen von Boutaric⁴⁾ bleiben, der noch vor Isnardi bemerkte, daß die Polarisation von der Konzentration abhängt.

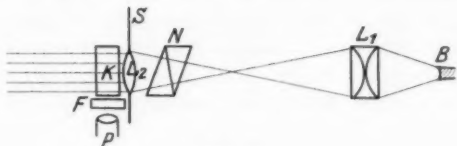


Fig. 15

Ich rechnete aus den dort angegebenen Werten für P die Depolarisation Θ nach der Formel

$$\Theta = \frac{1 - P}{2P}$$

aus und fand: Θ nimmt mit zunehmender Konzentration zu. In welcher Weise diese Abhängigkeit stattfindet, d. h. ob die Ganssche Formel, auf die ich später zurückkomme, bei der untersuchten Substanz gilt, habe ich nicht nachgerechnet, da Boutaric nur wenige Werte angibt, die außerdem stark mit der zeitlichen Änderung der Lösung variieren.

Zur Messung der Depolarisation wurde von mir die in Fig. 15 skizzierte Versuchsanordnung benutzt.

1) T. Isnardi, Ann. d. Phys. 62. S. 573. 1920.

2) R. Gans, a. a. O. Formel (50), (60).

3) B. Lange, Ztschr. phys. Chem. 132. 1./2. Heft. 1928. (an Gummigutt, Mastix, As_2S_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CeO_2 , V_2O_5 .)

4) A. Boutaric, a. a. O.

Hier ist: *B* Krater der Bogenlampe,
*L*₁ Kondensor,
*L*₂ Projektionslinse,
S schwarzer Schirm,
K Küvette mit Flüssigkeit,
F Farbfilter (Glas),
P Martenssches Himmelpolarimeter (Schmidt
 und Haensch),
N abklappbarer Nicol.

Um störende Nebenwirkungen durch falsches Licht möglichst auszuschalten, befand sich die ganze Apparatur in einem schwarzen Kasten; überdies wurden die Messungen im verdunkelten Zimmer gemacht.

Untersuchungen von Θ als Funktion der Wellenlänge ergaben, daß Θ mit abnehmender Wellenlänge wächst. An einer Mastixlösung wurden in blauem, grünem und rotem Licht die Depolarisationsgrade 0,268, 0,215 und 0,159 gemessen. Diese Tatsache war schon Boutaric und Lange bekannt.

Ferner wurde die Beobachtung von Lange bestätigt, daß Temperaturerhöhung den Depolarisationsgrad erniedrigt. Bei einer Mastixlösung fiel bei einer Temperaturerhöhung von 15° auf etwa 70° der Depolarisationsgrad von 0,355 auf 0,274.

An verhältnismäßig grobteiligen Lösungen wurde festgestellt, daß die Depolarisation mit zunehmendem Alter der Lösung wächst; so wurden an einer Mastixlösung direkt nach der Herstellung und dann in Zwischenräumen von etwa 24 Stunden die Depolarisationsgrade 0,031, 0,070, 0,094 und 0,114 abgelesen.

Zwischen dem Winkel ε , den die Schwingungsrichtung des Primärnicols mit der Vertikalen bildet, und der schon definierten Größe $\Delta = \operatorname{tg}^2 \varphi$ muß die Beziehung bestehen

$$\operatorname{tg}^2 \varphi = \frac{1}{\alpha \cos^2 \varepsilon + \sin^2 \varepsilon},$$

wo α eine Konstante ist. Um sie zu bestätigen, wurde bei gegebenem ε der Winkel φ gemessen. Tab. 12 gibt die an einer Mastixlösung gemessenen und die nach einem Mittelwert von α berechneten φ -Werte wieder.

Tabelle 12

ε	φ	
	abgelesen	berechnet
0°	10,4 ± 0,3	10,6
30°	12,4 ± 0,3	12,1
45°	14,5 ± 0,7	14,6
60°	19,7 ± 0,9	19,6

Die folgenden Messungen sind bei Zimmertemperatur in grünem Licht für natürliches (Θ_n) und vertikal polarisiertes (Θ_p) einfallendes Licht durchgeführt worden.

Tab. 13 und Fig. 16 geben die Meßresultate an denselben Gummiguttlösungen, an denen ich das Beersche Gesetz studiert habe, wieder. Die gemessenen Werte von Θ als Funktion der Konzentration wurden mit der Theorie verglichen. Es gilt nach Gans¹⁾, allerdings eigentlich nur für Teilchen, die klein gegen die Wellenlänge sind:

$$\frac{\Theta_n - (\Theta_0)_n}{1 + \frac{5}{3} \Theta_n} = b \cdot C \quad \text{und} \quad \frac{\Theta_p - (\Theta_0)_p}{1 + \frac{10}{3} \Theta_p} = a \cdot C.$$

Tabelle 13

c (g/cm ³)	Θ_n	Θ_p	Θ_n/Θ_p	Fig. 14
0,347 · 10 ⁻⁴	0,060	0,035	1,7	•
0,694 ·	0,073	0,044	1,7	
1,041 ·	0,091	0,048	1,9	
1,388 ·	0,112	0,057	2,0	
1,388 · 10 ⁻⁴	0,113	0,057	2,0	⊙
1,735 ·	0,145	0,067	2,2	
2,082 ·	0,182	0,086	2,1	
2,429 ·	0,208	0,103	2,0	
2,779 ·	0,253	0,113	2,2	
2,779 · 10 ⁻⁴	1,255	0,438	2,9	×
3,335 ·	1,514	0,517	2,9	
4,447 ·	2,068	0,740	2,8	
5,558 ·	2,919	1,022	2,9	

Hierbei ist Θ_n bzw. Θ_p der Depolarisationsgrad bei natürlichem bzw. polarisiertem Licht; $(\Theta_0)_n$, $(\Theta_0)_p$, a und b sind Konstante. C ist proportional der Konzentration. Die Konstanten

1) R. Gans, a. a. O.

sind nicht unabhängig voneinander, sondern es gelten folgende Beziehungen:

$$(\Theta_0)_p = \frac{1}{2} (\Theta_0)_n \quad \text{und} \quad a = \frac{1}{2} b.$$

Aus zwei willkürlich herausgegriffenen Messungen ($c = 0,347 \cdot 10^{-4}$ und $c = 2,779 \cdot 10^{-4}$) wurden die Konstanten bestimmt zu

$$\begin{aligned} (\Theta_0)_p &= 0,027 & a &= 0,000079 \\ (\Theta_0)_n &= 0,039 & b &= 0,000188 \end{aligned}$$

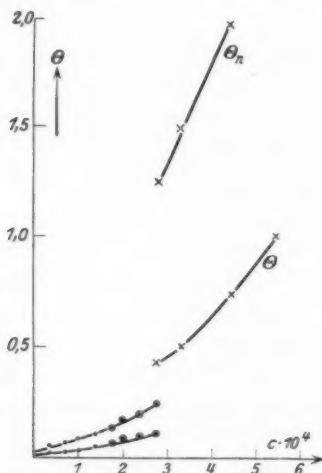


Fig. 16

Fig. 17 zeigt die berechnete Kurve und die gemessenen Werte.

Die theoretische Kurve stimmt nur ihrem Charakter nach mit den gemessenen Werten überein, denn die Konstanten genügen nicht den vorgeschriebenen Bedingungen. Dagegen fand Lange für sehr feinteilige Gummiguttlösungen ein noch kleineres Θ_0 und eine gute Übereinstimmung mit der Theorie. Durch fraktioniertes Zentrifugieren gelang es ihm, annähernd monodisperse Sole herzustellen, an denen er dann die Depolarisation als Funktion der Teilchengröße untersuchte und fand, daß die Theorie auf Teilchen, deren Durchmesser unterhalb

200 $\mu\mu$ liegen, anwendbar ist. Der Durchmesser der hier untersuchten Gummigutteilchen wird also größer als der von Lange untersuchte gewesen sein.

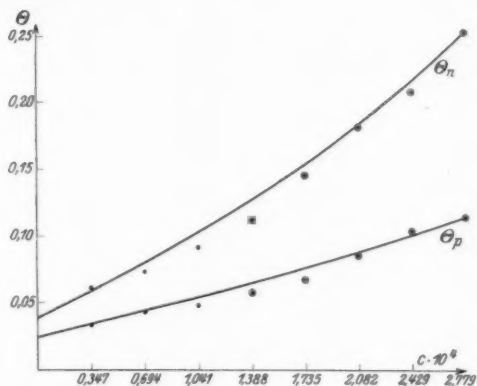


Fig. 17

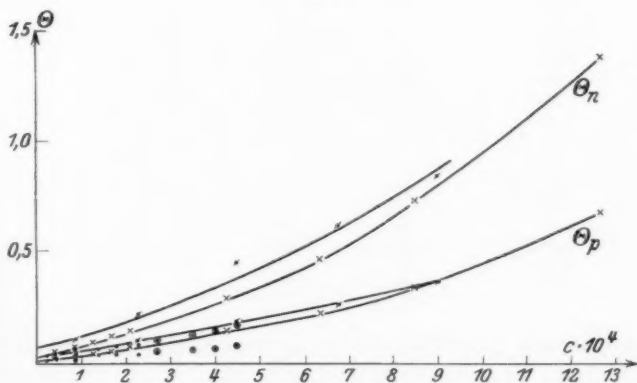


Fig. 18

Vergleicht man die Depolarisation und Absorption der untersuchten Lösungen miteinander, so folgt: Stärkere Absorption bedingt stärkere Depolarisation.

Tab. 14 und Fig. 18 geben die Meßresultate an denselben Mastixlösungen, an denen ich das Beersche Gesetz studiert

Tabelle 14

σ (g/cm ²)	Θ_n	Θ_p	Θ_n/Θ_p	Fig. 16
0,27 · 10 ⁻⁴	0,033	0,025	1,3	●
0,36 ·	0,035	0,022	1,6	
0,91 ·	0,048	0,026	1,8	
1,36 ·	0,061	0,031	2,0	
1,81 ·	0,070	0,040	1,8	
2,26 ·	0,079	0,044	1,8	
2,72 ·	0,105	0,053	2,0	
3,01 · 10 ⁻⁴	0,109	0,054	2,0	⊙
3,51 ·	0,131	0,064	2,0	
4,01 ·	0,140	0,076	1,8	
4,53 ·	0,169	0,075	2,3	
0,91 · 10 ⁻⁴	0,113	0,046	2,5	✱
2,26 ·	0,224	0,097	2,3	
4,52 ·	0,447	0,179	2,5	
6,78 ·	0,604	0,262	2,3	
9,04 ·	0,837	0,365	2,3	
0,42 · 10 ⁻⁴	0,048	0,031	1,5	×
0,85 ·	0,067	0,041	1,6	
1,27 ·	0,091	0,050	1,8	
1,70 ·	0,123	0,061	2,0	
2,12 ·	0,141	0,076	1,9	
4,24 ·	0,298	0,141	2,1	
6,36 ·	0,465	0,228	2,0	
8,48 ·	0,709	0,339	2,1	
12,72 ·	1,384	0,657	2,1	
1,27 · 10 ⁻⁴	0,195	0,082	2,4	↗
2,12 ·	0,323	0,126	2,6	
4,24 ·	0,683	0,288	2,4	
6,36 ·	1,089	0,438	2,5	
8,48 ·	1,595	0,641	2,5	
12,72 ·	3,980	0,294	3,1	

habe, wieder. Aus diesen Messungen folgt, daß das Verhalten von Mastix dem von Gummigutt sehr ähnlich ist. Die Ergebnisse der vierten Meßreihe (×) wurden mit der Theorie verglichen. Die Konstanten ergaben sich zu

$$(\Theta_0)_p = 0,024 \quad a = 0,000368$$

$$(\Theta_0)_n = 0,033 \quad b = 0,000774.$$

Fig. 19 zeigt die berechnete Kurve und die gemessenen Werte. Die theoretische Kurve stimmt mit den gemessenen

Werten ihrem Charakter nach gut überein, jedoch genügen die Konstanten auch nicht exakt den vorgeschriebenen Bedingungen.

Gelatinelösungen zeigten ähnliche Depolarisationserscheinungen (vgl. Tab. 15).

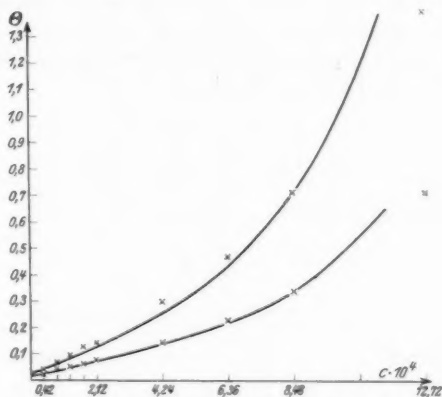


Fig. 19

Tabelle 15

c (relativ)	Θ_n	Θ_p	Θ_n / Θ_p
3	0,093	0,040	2,3
4	0,103	0,045	2,3
5	0,108	0,044	2,5
10	0,136	0,060	2,3
15	0,177	0,070	2,5
20	0,212	0,076	2,8

Die seitliche Ausstrahlung trüber Medien als Funktion der Konzentration

Untersuchungen über die seitliche Ausstrahlung an Kolloiden lagen bei Mecklenburg¹⁾ und Valentiner²⁾ vor. Sie fanden mit dem von ihnen konstruierten Tyndallmeter, daß

1) W. Mecklenburg, Koll.-Ztschr. 16. S. 97. 1915 (Zinnsäure und Schwefelkolloide).

2) W. Mecklenburg u. S. Valentiner, Phys. Ztschr. 15. S. 267, Tab. 6. 1914.

die seitliche Ausstrahlung proportional der Konzentration der Lösung ist, falls es sich nicht um zu starke Konzentrationen handelt.

Nach der im ersten Teil dieser Arbeit beschriebenen Anordnung (Fig. 5) habe ich an Gummigutt- und Mastixlösungen die seitliche Ausstrahlung gemessen; außerdem wurden noch zur Berechnung des „Korrektionsfaktors“ $F(h)$ die Absorptionen der betreffenden Lösungen bestimmt.

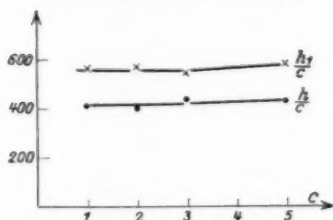


Fig. 20

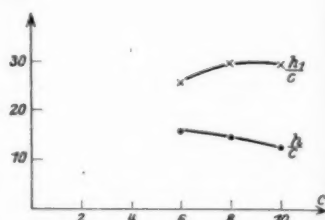


Fig. 21

Tab. 16 und Fig. 20 und Fig. 21 enthalten die Resultate der Messungen an sieben verschieden stark absorbierenden Gummiguttlösungen. Die eine Meßreihe, welche die ersten

Tabelle 16

c (relativ)	h	h/c (relativ)	h_1 (relativ)	h_1/c (relativ)
1	0,0658	411	14,1	564
2	0,1293	404	27,9	560
3	0,2088	435	40,4	540
5	0,3409	426	72,2	576
6	1,508	1571	309,7	2581
8	1,815	1418	473,7	2961
10	2,037	1273	581,3	2907

vier Lösungen enthält, ist mit einer andern Intensität als die zweite Meßreihe, welche die übrigen Lösungen enthält, verglichen worden. Es ist nun sowohl h/c (•) als auch h_1/c (x) als Funktion der Konzentration dargestellt.

Tab. 17, Figg. 22 und 23 geben die Resultate der Messungen an elf verschieden stark absorbierenden Mastixlösungen wieder; auch hier sind die erste und zweite Meßreihe mit verschiedenen Intensitäten verglichen worden.

Tabelle 17

c (relativ)	h	h/c (relativ)	h_1 (relativ)	h_1/c (relativ)
0,8	0,081	392	14,8	18,5
2,0	0,073	366	39,3	19,7
3,0	0,121	402	60,4	20,1
4,0	0,151	379	78,5	19,6
5,0	0,188	375	105,8	21,2
6,0	0,220	367	130,0	21,7
4	0,158	395	13,7	22,9
10	0,369	369	37,8	25,2
20	0,648	324	80,6	26,9
40	1,114	279	204,0	34,0
60	1,505	251	357,1	39,7

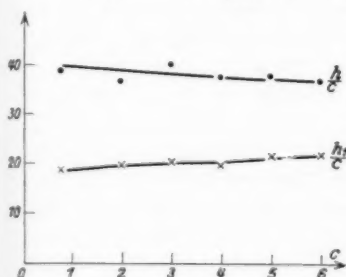


Fig. 22

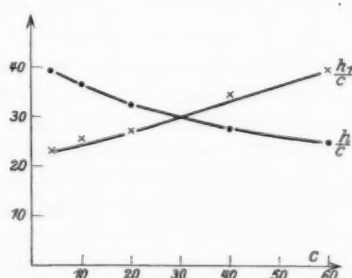


Fig. 23

Während für Gummigutt innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches sowohl h/c als auch h_1/c ziemlich konstant bleibt, steigt im Bereich stärkerer Konzentrationen bei Mastix die Kurve h_1/c mit wachsendem c , während h/c fällt (vgl. Fig. 23).

Die vorliegenden Untersuchungen unternahm ich auf Anregung von Hrn. Prof. Gans. Für die gütige Unterstützung, die er mir durch seinen freundlichen Rat während des Verlaufs der Arbeit zuteil werden ließ, spreche ich ihm hiermit meinen innigen Dank aus.

Königsberg, im November 1928, II. Physik. Institut.

(Eingegangen 3. Dezember 1928)

**Studien
über die Erzeugung von Reibungselektrizität
Von Lothar Wolf**

(Auszug aus einer Leipziger Dissertation)

(Mit 13 Figuren)

1. Einleitung

„Die Entstehung der Reibungselektrizität ist jedenfalls auf die Berührungselektrizität, sei es mit oder ohne Beteiligung einer Wasserhaut zurückzuführen.“ Diese Ansicht¹⁾ ist heute wohl allgemein anerkannt. Man erklärt z. B. die bei der Reibung eines unedlen Metalles gegen einen Isolator auftretende negative Ladung des ersteren durch ein In-Lösung-gehen positiver Metallionen entweder in die dem Dielektrikum für gewöhnlich anhaftende Wasserschicht, oder, wie Coehn und seine Mitarbeiter²⁾ gezeigt haben, bei deren Abwesenheit in in den Isolator selbst. Um die positive Aufladung edler Metalle gegenüber einem Dielektrikum zu deuten, nehmen Coehn und Lotz³⁾ eine der gewöhnlichen Lösungstension überlagerte Elektronenabgabe seitens des Metalles an, die größer ist als jene. Über die Verhältnisse im System Dielektrikum/Dielektrikum wissen wir nichts, wenn auch Nernst nahegelegt hat, zwei Dielektrika als ineinander lösliche Elektrolyte aufzufassen.⁴⁾ Die bei der Erzeugung von Reibungselektrizität im einzelnen in Erscheinung tretenden Verhältnisse hat man im Rahmen der Lösungstensionstheorie bisher noch nicht näher untersucht. Wenn nun auch für die hier ein-

1) Vgl. z. B. H. Starke in Handwörterbuch der Naturwissenschaften 3. S. 200.

2) A. Coehn u. A. Lotz, Ztschr. f. Phys. 5. S. 242. 1921; A. Coehn u. A. Curs, ebenda 29. S. 186. 1924.

3) A. Coehn u. A. Lotz, a. a. O.; vgl. auch: Ergebnisse d. exakt. Naturwiss. 1. S. 186.

4) W. Nernst, Theoretische Chemie. 10. Aufl. S. 863. 1921.

geführte Arbeitshypothese die notwendige quantitative Nachprüfung aus experimentellen Gründen bisher nicht möglich war, so halte ich die mit Hilfe dieser Arbeitshypothese gewonnenen Resultate doch für geeignet, sie weitgehend zu stützen und die bis jetzt z. T. völlig unübersichtlichen und oft scheinbar launenhaft auftretenden Verhältnisse bei reibungselektrischen Vorgängen zu erklären.

2. Die Versuchsanordnung

Es wurde die Untersuchung auf das System Metall/Dielektrikum beschränkt und, um bei den an sich schwer konstant zu haltenden Versuchsbedingungen die Übersichtlichkeit zu erleichtern, die Apparatur so einfach und sich so eng wie irgendmöglich an die normale Erzeugungsweise der Reibungselektrizität anschließend gehalten.

Wichtig war die Beschaffung eines Isolators, der bei genügend hohem Isolationsvermögen sich bequem handhaben läßt. Ein solcher wurde im roten Schellack gefunden¹⁾, den man nach einem vom Verfasser ausgearbeiteten Verfahren aus gewöhnlichem gelben Schellack gewinnen kann, und der sich für die Messungen ausgezeichnet eignete. Man löst dazu gelben Schellack in reinem Alkohol auf, ohne ihn zu erwärmen, filtriert das unlösliche Wachs²⁾ usw. an der Saugflasche ab und gibt zu der völlig klaren, goldgelben Flüssigkeit eine beliebige Menge dünner Aluminiumschnitzel (gewöhnliches technisches Aluminium). Läßt man das Ganze bei Zimmertemperatur stehen (öfteres Umschütteln fördert), so ist nach 2 Tagen die gelbe Farbe in ein tiefes Rot umgeschlagen. Der Prozeß ist scheinbar katalytisch, da das Aluminium nicht merklich angegriffen wird und immer wieder verwendbar ist. Nach Abfiltrieren vom Aluminium ist die Lösung gebrauchsfertig. Der rote Schellack ist in Alkohol leicht löslich, lichtecht, spröde, erhärtet aber schneller aus alkoholischer Lösung als der gelbe.

Die Versuchsanordnung selbst war die denkbar einfachste. Auf einer vollkommen plan gedrehten Messingscheibe *M* (Fig. I)

1) Die Versuche lassen sich auch mit den gleichen Ergebnissen mit gewöhnlichem gelben Schellack ausführen, doch bei weitem nicht so schön und bequem wie mit rotem.

2) Vgl. P. Kraus, Werkstoffe 2. S. 176.

von 28 cm Durchmesser ist eine Schicht roten Schellacks *Sch* von etwa 75–100 μ Dicke ausgebreitet. Man stellt diese her, indem man eine der gewünschten Dicke der Isolierschicht entsprechende und voraus berechnete Menge roten Schellacks in alkoholischer Lösung auf die gut gereinigte Platte aufgießt und das Lösungsmittel verdunsten läßt. Die Schicht muß nach Auftragung mindestens 2 Tage bei Zimmertemperatur ruhen. Für Versuche ist sie normalerweise dann geeignet, wenn der Schellack bei Kratzen mit dem Fingernagel in kleinen, glänzenden Schüppchen abspringt. Es empfiehlt sich, beim Ab-

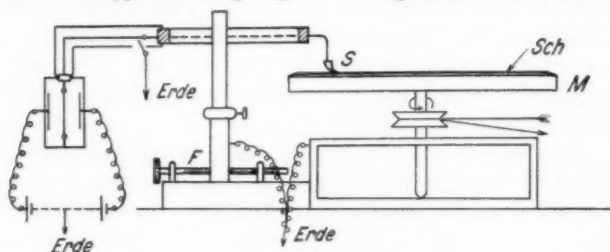


Fig. I

drehen der Scheibe an ihrer Peripherie einen schwachen Rand stehen zu lassen, um ein Überlaufen der Lösung beim Auftragen zu verhüten.

Diese Messingscheibe mit der Schellackschicht rotiert um eine gut gelagerte senkrechte Achse mit einer den jeweiligen Versuchen angepaßten Geschwindigkeit (von $n = 31$ bis $n = 132$ Umdrehungen pro Minute). Auf der Schellackschicht *Sch* schleift unter geringer Durchbiegung in Form eines gleichschenkeligen Dreiecks ein kleines Stanniolspitzchen *S* von etwa 8 mm Länge aus handelsüblichem Stanniol. Wie die chemische Analyse ergab, war dieses stark aluminiumhaltig, was der höheren Lösungstension des Aluminiums wegen für die Zwecke dieser Untersuchung sehr willkommen war. *S* kann mittels einer Feinbewegung *F* mit Skala und Nonius radial über die Scheibe bewegt werden. Über eine elektrostatisch geschützte Leitung ist es mit einem Wulffschen Einfadenelektrometer¹⁾

1) Für die freundliche Überlassung dieses Instrumentes sei der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft auch an dieser Stelle herzlichster Dank ausgesprochen!

dauernd fest verbunden. Bei der ganzen Anlage wurde vor allem Wert auf geringe Kapazität gelegt. So erfolgte beispielsweise die Erdung nur dadurch, daß an einer freien Stelle der Leitung ein blanker Drahtbügel auf elektromagnetischem Wege den Erdschluß besorgte. Zur Vermeidung von Kontaktpotentialen waren Quecksilbertauchkontakte usw. vermieden. Die Messingscheibe selbst ist während der Versuche geerdet. Die ganze Apparatur bis auf das Elektrometer und den Antriebsmotor befand sich in einem großen Kasten aus Eisenblech, der ebenfalls immer geerdet war.

Drehte sich die Scheibe, so entstand an dem Stanniolspitzchen Reibungselektrizität, die das Elektrometer bis zu gewissen Spannungsweiten auflud. Im Prinzip ist also die beschriebene Anlage weiter nichts als eine Reibungselektrisierungsmaschine mit angeschlossenem Spannungsmesser. Trotz ihrer Einfachheit ist sie bei früheren Untersuchungen, die über das Wesen der Reibungselektrizität Aufklärung zu schaffen bestrebt waren, nie verwendet worden.

3. Vorversuche und ihre Deutung

Wenn die infolge der Reibung des Stanniolspitzchens gegen die Schellackschicht an ersterem auftretende Elektrizität gemäß der Lösungstensionstheorie dadurch entstehen soll, daß positiv geladene Metallionen in die Schicht¹⁾ in Lösung gehen, dann ist die am Elektrometer festgestellte Spannung E ein direktes Maß für die Zahl der gelösten Ionen. Für $\frac{dE}{dt} = 0$ ist Gleichgewicht zwischen dem Druck²⁾ der Metallionen in der Schicht und der Lösungstension eingetreten. Durch Messung der Spannung in Abhängigkeit von der Zeit kann man also den Vorgang verfolgen, der bei der Einstellung dieses Gleichgewichtes statthat. Das Spannungs-Zeitdiagramm ist demnach ein einfaches Bild für die der Reibungselektrizität zugrunde liegenden elektroosmotischen Vorgänge. Das Gleichgewicht wird sich bei um so niedrigeren Spannungswerten einstellen, je mehr Metallionen bereits vorher in Lösung gegangen sind; hat es

1) Da noch nicht festgestellt ist, ob die Lösung im Wasserhäutchen oder im Isolator erfolgt, soll nur von „Schicht“ gesprochen werden. Näheres später.

2) Vgl. Anm. 3, S. 266.

von vornherein bestanden, so kann das Elektrometer während des ganzen Reibungsvorganges überhaupt keine Spannung anzeigen; sie muß also unabhängig von der Zeit konstant Null sein. Diesen Überlegungen zufolge ist die Spannung der erzeugten Reibungselektrizität abhängig von der „elektrischen Vorgeschichte des Isolators“.

Rotiert die Scheibe, so läßt sich die Stanniolspitze negativ auf. Dies kann entweder durch Weggang positiver Ionen oder durch Zuwanderung von Elektronen erklärt werden. Wollte man hier die Annahme machen, daß eine weitere negative Aufladung der Metallspitze durch Elektronen aus dem Isolator erfolge, so müßte man annehmen, daß in diesem eine negative Raumladung von größerem negativen Potential als dem der Spitze stellenweise vorhanden wäre. Die Gesamtladung Null des Isolators im Normalzustand müßte alsdann durch eine zwar isotrope aber inhomogene Verteilung größerer Ladungen bedingt sein. Für eine derartige Ladungsverteilung liegt nach bisheriger Kenntnis, soweit ich sehe, keine Stütze vor. Aus diesem Grunde scheint mir als Arbeitshypothese für die kommenden Experimente die Annahme wesentlich plausibler zu sein, daß die negative Aufladung der Spitze durch Weggang von Ionen zu erklären ist, sprechen doch auch die bereits erwähnten Versuche des Hrn. Coehn durchaus für diese Deutung.

Versuch 1. Das Stanniolspitzchen wird über eine Stelle der Schicht gebracht, die noch nie vorher für Reibungszwecke benutzt worden war. Die Drehzahl der Scheibe ist $n = 35$ Umdrehungen pro Minute. Es wird die Aufladegeschwindigkeit des Elektrometers, also die E/t -Kurve gemessen, und zwar sofort nach Beginn der Rotation der Scheibe. Das Ergebnis zeigt Kurve 1, Fig. II. Die Ablesungen am Elektrometer erfolgten bei allen Versuchen alle 10 Sekunden.

Versuch 2. Unter den gleichen Bedingungen wie bei Versuch 1 rotierte die Scheibe vor der Messung 6 Minuten bei geerdetem Spitzchen und Elektrometer. Mit Ende der 6. Minute wurde die Erdung aufgehoben und abermals die E/t -Kurve gemessen: Kurve 2, Fig. II.

Versuch 2a, Kontrollversuch zu 2. Nach Versuch 2 ruht die Scheibe 26 Minuten. Dann wurde eine Messung wie Ver-

such 1 gemacht. Kurve 2a trägt also denselben Charakter wie Kurve 1. Eine Veränderung des Isolators usw., abgesehen von verbleibenden Trägern in der Schicht, kann demnach wohl nicht vorgelegen haben, zumal andere Messungen dasselbe Ergebnis zeitigten.

Versuch 3a. Man ließ, wie vorher, die Scheibe rotieren, erdete dabei aber das Elektrometer nicht, so daß während

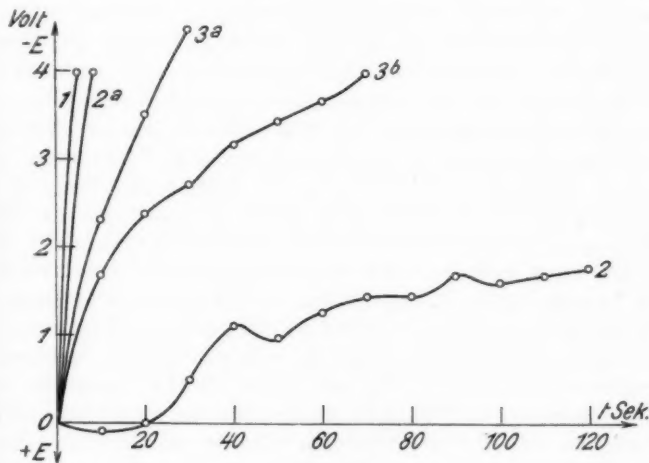


Fig. II

4 Minuten der ganze unter dem Stanniolspitzchen durchlaufende Kreisring der Schicht infolge der entwickelten Reibungselektrizität auf einer Spannung von -6 bis -7 Volt gehalten wurde. Mit dem Ende der 4. Minute wurde das Elektrometer mittels der elektromagnetischen Erdungsvorrichtung für Bruchteile einer Sekunde geerdet, und dann wieder die E/t -Kurve aufgenommen: Fig. II, Kurve 3a.

Versuch 3b. Später wurde bei einer anderen Stellung des Spitzchens der gleiche Versuch wie 3a angestellt, doch erfolgte hier die momentane Erdung erst am Ende der 13. Minute. Das beobachtete Spannungs-Zeitdiagramm stellt Kurve 3b, Fig. II dar.

Deutung der Versuche

Versuch 1. Die Konzentration der Metallionen in der Schicht (bzw. in dem vom Stanniolspitzchen überstrichenen Ring) ist hier zu Anfang Null. Bei Beginn der Rotation der Scheibe gehen unter Wirkung der Lösungstension positiv geladene Metallionen in Lösung, das Elektrometer läßt sich negativ auf. Die für die „Reibung“ verwendete Arbeit dient nur dazu¹⁾, das Stanniolspitzchen in möglichst inniger Berührung mit dem Isolator über das immer wieder durchlaufene Ringgebiet zu führen.²⁾ Dadurch wird gleichzeitig die Einstellung des Gleichgewichts Lösungstension \longleftrightarrow Ionendruck³⁾ so verzögert, daß sie bequem messend verfolgt werden kann.

Versuch 2. Während der 6 Minuten währenden Erdung sind aus dem Stanniolspitzchen infolge der Trägertrennung durch Reibung so viel Ionen in die Schicht in Lösung gegangen, daß deren Druck groß genug geworden ist, um der Lösungstension das Gleichgewicht zu halten. Infolgedessen gehen auch nach Aufhebung der Erdung keine Ionen mehr in Lösung, das heißt, das Elektrometer kann keine Spannung anzeigen; es entsteht gar keine weitere „Reibungselektrizität“, obwohl an dem Reibungsvorgange an sich nicht das mindeste geändert worden ist! Wie aus Kurve II, 2⁴⁾ tatsächlich zu entnehmen ist, war bis zu $t = 20$ das Gleichgewicht vorhanden, ja bei $t = 10$ war der Ionendruck sogar eine Kleinigkeit größer als die Lösungstension: es gingen wieder Ionen aus der Schicht auf das Stanniolspitzchen zurück. Daß die Kurve nicht dauernd mit der Abszissenachse zusammenfällt, wie im idealen Falle zu fordern wäre, liegt daran, daß die Ionen in der Schicht nach allen Seiten abwandern (Diffusion, normale Leitung) und auch sonstige Elektrizitätsverluste auftreten können. Da das Gleichgewicht sich zu erhalten trachtet, werden vom Metall

1) Abgesehen von der Arbeit, die nötig ist, um die Anziehungskräfte zwischen der positiven Ladung in der Schicht und der negativen der Spitze zu überwinden.

2) Vgl. H. v. Helmholtz, Wissensch. Abhandl. 1. S. 861.

3) Unter „Ionendruck“ ist also hier die Resultante aus der Feldwirkung der gelösten Ionen und ihrem osmotischen Druck verstanden.

4) Im folgenden bedeutet bei dem Hinweis auf Kurven die römische Ziffer immer die Nummer der Abbildung, die arabische die Nummer der Kurve auf dieser.

diese Ionen nachgeliefert, das Elektrometer muß also wieder Spannung anzeigen.

Versuch 2a. Der Kontrollversuch 2a bestätigt die Richtigkeit der Deutung von 2. Läßt man den in der Schicht gelösten Ionen Zeit zur Abwanderung, und diese ist vorhanden, wie man aus dem Anstieg der Kurve 2 schließen kann, so sinkt der Ionendruck immer mehr und mehr, und es müssen nach genügend langer Zeit wieder Verhältnisse eintreten, wie sie durch Versuch 1 und seine Erklärung gegeben sind, d. h. es muß ein E/t -Diagramm der Form 1 erscheinen, wie dies bei Kurve 2a auch der Fall ist.

Versuch 3. Sind die Deutungen von Versuch 1 und 2 richtig, so muß ein auf folgende Weise gewonnenes Spannungs-Zeitdiagramm zwischen den charakteristischen Kurven II, 1 und II, 2 liegen: man läßt das Stanniolspitzchen durch den Reibungsvorgang sich aufladen und hält es eine Zeitlang bei rotierender Scheibe unter der sich so einstellenden Spannung. Zunächst wird dann, ganz wie bei 1, eine gewisse Menge positiv geladener Ionen in Lösung gehen. Dadurch steigt aber nicht nur deren Druck in der Schicht sondern auch die Spannung am Stanniolspitzchen. Bei der geringen Dicke des Schellacküberzuges entsteht so ein außerordentlich starkes elektrisches Feld, das sich zwischen Spitze und Platte ausbreitet. Bei einer Schichtdicke von 75μ und einer entstehenden Spannung von -30 Volt würde es z. B. die beträchtliche Feldstärke von 4000 Volt/cm erreichen. In Wirklichkeit ist das Feld jedoch infolge seiner molekularen Dimensionen noch wesentlich stärker. Die Wirkung dieses Feldes ist nun die gleiche wie die des Ionendruckes; beide Wirkungen addieren sich also. Das Gleichgewicht bei nicht geerdeter Spitze wird sich demnach bei einer wesentlich geringeren Ionenkonzentration in der Schicht einstellen als bei geerdeter Spitze. Das Gleichgewicht bei geerdeter Spitze (charakterisiert durch den Anfang der Kurve II, 2) soll daher als *Gleichgewicht I*, das oben erwähnte als *Gleichgewicht II* (Gleichgewicht bei ungeerdeter Spitze) bezeichnet werden.

Erdet man jetzt momentan das Spitzchen, so kann unmöglich eine Kurve der Form II, 2 beobachtet werden. Da der Ionendruck noch nicht seinen Gleichgewichtswert I erreicht

hat, gehen nach Verschwinden des Feldes wieder Ionen in Lösung; das beobachtete Spannungs-Zeitdiagramm kann mithin lediglich etwas tiefer liegen als Kurve II, 1. Die Kurven 3a und 3b stellen die experimentelle Verwirklichung dieser Verhältnisse dar.

Riess gelangt bei seinen Untersuchungen „über die Erregung von Elektrizität durch gleitende Reibung“¹⁾ zu dem Ergebnis: „Durch fortgesetzte Reibung wird desto weniger Elektrizität erregt, je größer die vorangegangene Reibung war.“ Wie aus den Versuchen 2 und 3 hervorgeht, kommt es hierbei vor allem auf das Potential an, auf dem der Reiber gehalten wird, was Riess nicht weiter beachtet hat. Es ist selbstverständlich, daß Riess hiermit die Abhängigkeit der Trennung der Elektrizitäten durch Reibung von einem Anfangspotential nicht bestreiten will. Was er aber offenbar nicht bemerkt hat ist, daß diese Trennung auch Funktion ist von der Reibungsdauer beim Potential Null, indem ja nach genügend langem geerdeten Schleifen trotz Aufhebung der Erdung der Spitze sich keine Aufladung mehr zeigte, obwohl der Reibungsvorgang selbst nach wie vor der gleiche war.

Systematische Untersuchung

4. Gleichgewicht I

(Gleichgewicht bei geerdeter Spitze)

Das Gleichgewicht I (Gleichgewicht bei geerdeter Spitze) ist für reibungselektrische Vorgänge von geringer Bedeutung, da es sich praktisch nie von selbst einstellt. Es tritt infolge des mit der Reibungselektrizität gleichzeitig entstehenden elektrischen Feldes immer nur das Gleichgewicht II (Gleichgewicht bei ungeerdeter Spitze) ein. Wie der Vorversuch 2 gezeigt hat, kann man Gleichgewicht I durch entsprechend langes Erden des Stanniolspitzchens erreichen. Durch Veränderung dieser Erdungszeit können alle möglichen Kurven zwischen den Typen II, 1 und II, 2 erhalten werden. Ein Beispiel dafür zeigt Fig. III. Die hier aufgezeichneten Kurven 1, 2, 3; 4 sind nach bez. 0, 1, 2, 3 Minuten langer Erdung des Spitzchens bei rotierender Scheibe *cet. par.* beobachtet worden. Zwischen

1) Pogg. Ann. d. Phys. 160. S. 588f.

den einzelnen Messungen liegt eine Zeit von je 48 Minuten, um die Ionen nach Möglichkeit aus dem von der Spitze überstrichenen Ringgebiet abwandern zu lassen. Die Kurven lassen erkennen, wie der Druck der Ionen in der Schicht immer mehr ansteigt, bis sich schließlich (vgl. Kurve III, 4!) nach

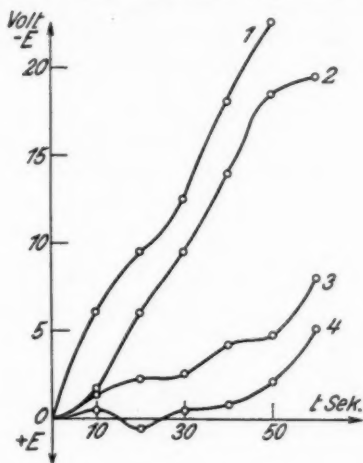


Fig. III

3 Minuten das Gleichgewicht I zwischen Lösungstension und Ionendruck eingestellt hat. Dafür ist das Schwanken von Kurve 4 um die Abszissenachse von $t = 0$ bis $t = 30$ typisch.¹⁾

1) Zu diesen Versuchen ist noch eine Bemerkung nötig. Es zeigt sich nämlich, daß die oben erwähnte Ruhezeit von 48 Minuten zwischen den einzelnen Messungen im allgemeinen zu kurz ist, um die Konzentration der Ionen im Isolator nach Null konvergieren zu lassen, wie verschiedene Kurvenaufnahmen zeigten, die ohne vorherige Erdung des Spitzchens in zeitlichen Abständen von 48 Minuten *cet. par.* gemacht wurden. Es gehören Stunden, ja Tage dazu, um den Isolator von Ionen frei zu machen. Auch mit einem Radiumpräparat (14 mg RaBr_2), das zur Abkürzung der Wartezeit während dieser 25 cm über der Scheibe in einer Glasflasche verschlossen aufgehängt wurde, konnte keine wesentliche Änderung erzielt werden. Die Ladung der Schicht wurde durch die Bestrahlung nie vollständig beseitigt, zudem waren die Ergebnisse stets wechselnd und ungewiß, weshalb die Benutzung des Radiums unterblieb. Von prinzipieller Bedeutung für die Theorie des Gleichgewichts I sind

5. Gleichgewicht II

(Gleichgewicht bei ungeerdeter Spitze)

Im Gegensatz zum Gleichgewicht I (Gleichgewicht bei geerdeter Spitze) ist das bei Vorversuch 3 definierte Gleichgewicht II (Gleichgewicht bei ungeerdeter Spitze) bei reibungselektrischen Vorgängen von wesentlicher Bedeutung. Es stellt sich stets und von selbst ein und erhält sich auch selbsttätig auf längere Zeit, wie die Kurven auf Fig. IV erkennen lassen.

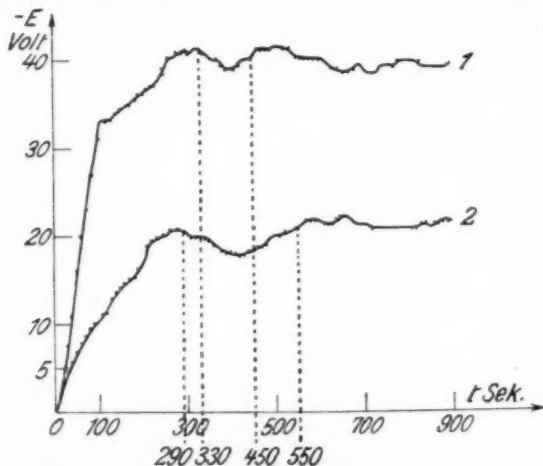


Fig. IV

Kurve IV, 1 wurde gewonnen, ohne daß vorher das Spitzchen geerdet oder auf Potential gehalten wurde. Es ergibt sich eine Art Sättigungskurve, die ein typisches Schwanken um die Gleichgewichtseinstellung zeigt. Der Mittelwert dieser Grenzspannung, etwa von $t = 450$ ab gerechnet, ist: 39,9 Volt. Die maximale Schwankung um diesen Mittelwert beträgt 4 Proz. Das Spannungs-Zeitdiagramm 2, das 30 Sekunden nach dem ersten aufgenommen wurde, während welcher Zeit das Stanniolspitzchen geerdet schleifte, stellt ebenfalls Gleichgewicht II dar.

diese Verhältnisse jedoch nicht. Es empfiehlt sich aber, jene Übelstände lieber in Kauf zu nehmen als bei längeren Ruhezeiten durch unkontrollierbare Einflüsse die Versuchsbedingungen, unter denen die einzelnen Messungen gemacht werden, gegeneinander zu verschieben.

Man erkennt, wie der Druck der Ionen in der isolierenden Schicht durch die Vorbehandlung, vor allem die Erdung, inzwischen gestiegen ist, wie sich also das Gleichgewicht II nach der Seite des Gleichgewichts I verschoben hat. Der Mittelwert der Grenzspannung (von $t = 550$ ab gerechnet) ist 21,5 Volt; die maximale Schwankung 3,3 Proz.

Bei fast allen Kurven, die Gleichgewicht II versinnbildlichen, tritt ein ganz „charakteristischer Knick“ ein; z. B. bei Kurve IV, 1 bei $t = 330$, bei IV, 2 bei $t = 290$. Für diese Erscheinung läßt sich im Rahmen der elektro-osmotischen Vorgänge eine einfache Erklärung geben. Wenn nämlich bei Beginn des Reibungsvorganges die Ionen aus der Metallspitze in die Schicht übergehen, so ist für die Einstellung des Gleichgewichts zwischen Lösungstension und Ionendruck zunächst nur die Konzentration der Ionen in einem sehr kleinen Volumen dv der Schicht in unmittelbarster Nachbarschaft des Stanniolspitzchens maßgebend, indem die Konzentration nur hier merkwürdige Werte annimmt. Infolge ihrer gleichnamigen Ladung werden die Ionen mit einer relativ großen Geschwindigkeit aus dv abwandern. Aus diesem Grunde steigt die Ionenkonzentration in dv zunächst nicht in dem Maße, als aus dem Metall neue Ionen einwandern. Wird nun das mit der Einstellung des Gleichgewichts II verbundene äußere Feld, das sich also zwischen der Spitze und den einzelnen Ionen herstellt, genügend stark, so kann dadurch die Bewegungsrichtung der Ionen gegen die Wirkung ihres Druckes (inneres Feld) umgekehrt werden, sie diffundieren zum Teil nach dv zurück. Der Druck in dv wächst damit, und es treten so Schwankungen der Spannung am Elektrometer ein. Hat sich aber das Gleichgewicht II bereits annähernd eingestellt, so scheiden sich sogar wieder Ionen am Stanniolspitzchen ab, die Spannung muß also vorübergehend sinken, wie es bei den allermeisten Diagrammen für Gleichgewicht II beobachtet werden kann. Nach dem „charakteristischen Knick“ stellt sich das wahre Gleichgewicht II erst allmählich ein. Bei geringen Grenzspannungen an der Spitze oder hohen Drehzahlen der Scheibe verwischt sich der Knick. — Dieser Verhältnisse wegen wurde der Mittelwert bei den Kurven IV erst von den angegebenen t -Werten ab gerechnet.

Man muß nun das Gleichgewicht II in Gleichgewicht I umwandeln können, indem man das erstere gewaltsam stört. Wie erwähnt, geschieht dies am besten dadurch, daß man durch wiederholte Erdung das elektrische Feld verschwinden läßt. Während der Erdungs- und der darauffolgenden Wiederaufladungszeit werden positive Ionen wieder in Lösung gehen und ihr Druck in der Schicht wird steigen. Man muß so zu einer Konzentration kommen, bei der sich Gleichgewicht I einstellt. Dieser Zustand muß graphisch seinen Ausdruck durch eine gleiche Kurve wie III, 4 oder II, 2 finden. Aus der Überlegung folgt, daß der ganze Vorgang wie der bei III gemessene verlaufen muß. Dies wird auch durch das Experiment bestätigt.

Die Versuche wurden so angestellt, daß die Scheibe mit $n = 65$ Umdrehungen pro Minute rotierte und das Stanniolspitzchen alle 2 Minuten geerdet wurde, jedoch so, daß die Erdung während der ganzen letzten Sekunde der 2. Minute vorgenommen wurde. Dies bezweckte, daß jeder Punkt der geriebenen Kreisperipherie einmal unter dem geerdeten Spitzchen durchging.¹⁾ Die Zeit zwischen zwei Erdungen wurde zur Messung benutzt. Ein Beispiel für den experimentellen Befund gibt Fig. V.

1) Bei Ausführung dieser Versuche hat man vor allem sein Augenmerk darauf zu richten, daß während der Erdungszeit die ganze „geriebene“ Peripherie einmal unter dem geerdeten Spitzchen durchläuft. Bei Nichtbeachtung dieses Umstandes zeigen sich nämlich eigentümliche Durchbrechungen und Überschneidungen einzelner Kurven gegenüber dem theoretisch geforderten Kurvenbilde. Es treten scheinbar bei unvollkommener Erdung derart verwickelte Konzentrationsverhältnisse in der Schicht auf, daß sich das Gleichgewicht II zum Teil von selbst wieder einstellt, obwohl es vorher schon nach der Seite des Gleichgewichts I hin verschoben war. Doch zeichnen sich diese Zustände dadurch aus, daß sie sich rascher, als dies gewöhnlich der Fall ist, in Gleichgewicht I rückverwandeln lassen. Dies legt eben den Schluß sehr nahe, daß es sich um Konzentrationsschwankungen in sehr dünnen und begrenzten Oberflächenschichten handelt, die schnell ausgeglichen werden. Man kann auf diese Weise nicht nur das Gleichgewicht stören, sondern auch das Gleichgewicht an sich zwischen den Zuständen I und II hin und her pendeln lassen. Kurven, wie sie auf Fig. V dargestellt sind, lassen sich deshalb nur mit reichlicher Erfahrung in diesen Verhältnissen gut gewinnen.

Bei jeder der Kurven V, 2 bis V, 4 hat also die Schicht der vorhergehenden Messung gegenüber eine längere „elektrische Vorbehandlung“ durch Reibung erfahren, wodurch der Druck der Ionen in der Schicht immer größer geworden ist. Die Kurven zeigen sehr schön, wie sich das Gleichgewicht II (bei nicht geerdeter Spitze) durch die sukzessive Erdung in Gleichgewicht I (bei geerdeter Spitze) umwandelt, wofür wieder das

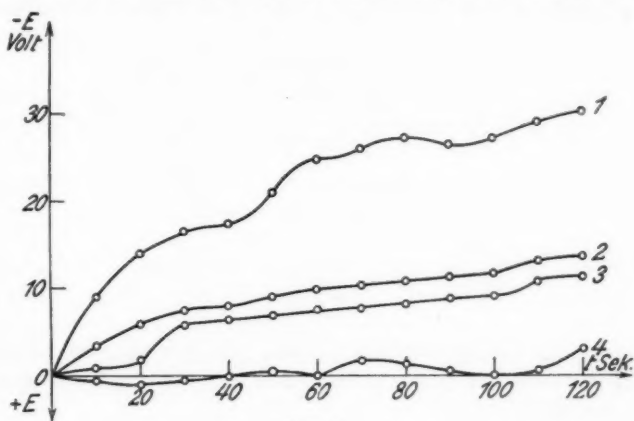


Fig. V

Schwanken der Kurve 4 um die Abszissenachse charakteristisch ist. Die Übereinstimmung mit Fig. III ist offenbar, obwohl der Gleichgewichtszustand I in III und V auf verschiedenen Wegen erreicht worden ist; das eine Mal waren die Versuchsbedingungen so gewählt, daß sich Gleichgewicht I von selbst einstellen mußte, das andere Mal wurde Gleichgewicht II gezwungen, in Gleichgewicht I überzugehen.

6. Umkehr des Gleichgewichts II

Nach dem hier als Arbeitshypothese eingeführten Erklärungssystem muß sich das Gleichgewicht II durch ein von außen angelegtes elektrisches Feld beeinflussen, d. h. es muß sich durch ein genügend starkes elektrisches Feld das Vorzeichen der Reibungselektrizität umkehren lassen. Die Versuchsanordnung ist dann die folgende (Fig. VI):

Die eiserne Lagerung der Messingscheibe wird gut isoliert und mit einer Wippe W verbunden, die es gestattet, die Messingscheibe an Erde zu legen oder an den positiven Pol einer Batterie von 30—100 Volt, deren anderer Pol geerdet ist. Alles andere bleibt unverändert. Die Wirkung des so zwischen Platte und Spitze S entstehenden elektrischen Feldes E ist dann die gleiche wie die des Ionendruckes P . Man muß es mithin durch Veränderung der Feldstärke in der Hand

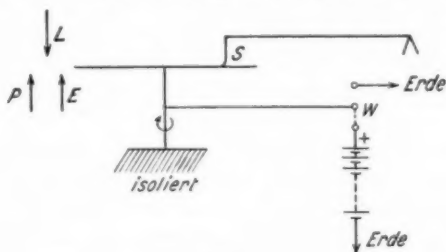


Fig. VI

haben, das Gleichgewicht II umzukehren, d. h. Kurven wie IV auf der Seite der positiven Spannung zu erhalten, wie es auch Kurve VII aufweist.

Dabei ist VII, 1 die normale Aufladekurve des Elektrometers, VII, 2 die Umkehr des Gleichgewichts II durch ein Feld von +50 Volt, bei 80μ Schichtdicke entsprechend 6250 Volt/cm, das angelegt wurde, nachdem das Spitzchen 4 Minuten geerdet geschleift hatte. Während der Erdung gehen dann nach der hier benutzten Arbeitshypothese positive Ionen in die Schicht. Bei diesen Versuchen geschah die Einschaltung des Feldes immer so, daß gleichzeitig bei Anlegen des Feldes Elektrometer und Spitze bei rotierender Scheibe ($n = 120$) für eine Sekunde geerdet wurden, so daß die Influenzladungen abfließen konnten. VII, 3 zeigt die normale Aufladekurve des Elektrometers nach Ausschaltung des Feldes. Die gestrichelte Kurve gibt die Mittelwertskurve aus je 10 Ablesungen. Kurven wie VII, 2 sind nicht leicht zu erhalten. Die Feldstärke muß zweckmäßig zwischen bestimmten Grenzen liegen: bei zu hohen Feldstärken (8000 Volt/cm entsprechend +100 Volt) werden aus der Schicht so viel Ionen zur Spitze

getrieben, daß man einen mächtigen Elektrometerschlag erhält, der oft weit über das Meßbereich hinausgeht und dann sehr rasch abfällt; bei geringer Feldstärke (2500 bis 3750 Volt/cm entspr. +20 bis +30 Volt) reicht diese nicht aus, das Gleichgewicht II längere Zeit zu erhalten, wie verschiedene Messungen dartaten. Am besten gelingt es mit Feldstärken von

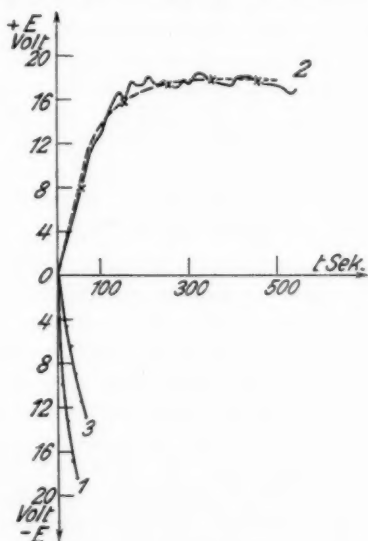


Fig. VII

etwa 6250 Volt/cm, entsprechend +50 Volt. Auch zeigen sich hier, wie man z. B. aus Kurve VII, 2 sieht, größere Schwankungen als bei den Versuchsbedingungen der Kurven II—V, die die Heraufsetzung der Drehzahl der Scheibe von $n = 65$ auf $n = 120$ Umdrehungen pro Minute nötig machten, aber auch dadurch nicht vollständig beseitigt werden konnten. Diese Schwankungen müssen als Schwankungen der Ionenkonzentration in der Schicht angesprochen werden. Man hat nämlich zu bedenken — und das gilt ganz allgemein —, daß beim Gleichgewicht II eine Änderung der Ionenkonzentration eine Änderung des Potentials an der Stanniolspitze, also auch eine

Änderung des das Gleichgewicht erhaltenden elektrischen Feldes bedingt. Durch diese wechselseitige Koppelung sind die Schwankungen der Kurven zu erklären, zumal wenn man beachtet, daß eine Schwankung um die Größe des möglichen Ablesungsfehlers, d. h. $\frac{1}{2}$ Skalenteil entspr. 0,23 Volt bei der üblichen Empfindlichkeit, bereits eine Änderung der Feldstärke um etwa 28 Volt/cm verursacht. Wird das Feld nicht abgeschaltet, so geht der Ausschlag immer, wenn auch nach sehr langer Zeit, auf Null zurück, um schließlich wieder negative Werte anzunehmen. Dies ist durch normalen Verlust und Abwanderung der Ionen bedingt. So wurde z. B. bei Umkehrung des Gleichgewichts II durch ein Feld von +50 Volt ein Ausschlag von maximal +34,5 Skalenteilen = +16,0 Volt erzielt, der nach 51 Minuten auf Null zurückging; danach lud sich die Spitze sehr langsam negativ auf.

Die so erzwungene Einstellung des Gleichgewichts II hängt natürlich von der anfänglichen Ionenkonzentration in der Schicht ab; es wird sich bei dem gleichen angelegten äußeren Felde bei um so höheren positiven Spannungswerten einstellen, je mehr Ionen bereits vorhanden sind. Um diese Abhängigkeit nachzuweisen, nimmt man 2 Kurven wie VII, 2 cet. par. auf, jedoch so, daß die erste (a) ohne vorausgegangene Erdung, die zweite (b) aber nach etwa 2—3 Minuten langem geerdeten Schleifen der Stanniolspitze zur Beobachtung gelangt. Dann ist im Falle b die Konzentration der Ionen in der Schicht, mithin auch deren Druck größer als im Falle a. Das gleiche angelegte elektrische Feld führt daher, wie das Experiment auch tatsächlich zeigt, zu zwei ganz verschiedenen Gleichgewichtseinstellungen, die man bei passender Wahl der Feldstärke dahingehend fixieren kann, daß die Kurve b oberhalb der Abszissenachse, also im Gebiet der positiven Spannungen liegt, die andere (a) unterhalb, im Gebiet der negativen.¹⁾

1) W. M. Jones behauptet in seiner Arbeit „Reibungselektrizität auf Isolatoren“ (Phil. Mag. 29. S. 261. 1915) starke elektrische (oder magnetische) Felder seien ohne Einfluß auf die Größe der maximalen Elektrizitätsmenge. Daß dies nicht der Fall ist, zeigen die beschriebenen Versuche.

7. Einfluß des Gleichgewichts II

Bei der Diskussion reibungselektrischer Vorgänge ist, soweit ich sehe, die Abhängigkeit des sich einstellenden Gleichgewichts von den Vorbedingungen, die durch Gleichgewicht I und II gekennzeichnet sind, bisher nicht beachtet worden.

Denkt man sich die reibende Fläche des Reibers R in Flächeneinheiten df in der Anzahl σ zerlegt (Fig. VIII), desgleichen die geriebene Schicht in σ Volumelemente dv , deren

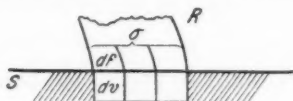


Fig. VIII

Querschnitt also gleich df ist. Dann seien zur Zeit $t = t_1$ pro Flächeneinheit df je n Ionen in Lösung gegangen. Ist C die Kapazität des Reibers, so erhält dieser das Potential

$$V = \frac{n \cdot e \cdot \sigma}{C},$$

wenn e die Ladung eines Ions bedeutet. Also $V = V(\sigma)$.¹⁾ Der Druck P der gelösten Ionen ist dagegen nicht von σ abhängig, denn die $n \cdot \sigma$ Ionen verteilen sich gleichmäßig auf σ Volumelemente dv . Wird die reibende Fläche von R jetzt auf ϱ -Flächeneinheiten vergrößert, also $\varrho > \sigma$, so wächst V bei gleicher Kapazität (vgl. die Anm. unten) auf das ϱ/σ -fache seines früheren Betrages, während P unverändert bleibt, vorausgesetzt, daß zur Zeit $t = t_1$ ebenfalls n Ionen pro df in Lösung gegangen sind. Das ist der wachsenden Gegenwirkung des Feldes wegen zwar nicht genau erfüllt; die Zahl der gelösten Ionen ist kleiner als n . In Wirklichkeit ist also P kleiner als hier angenommen. Die folgenden Erörterungen würden aber nur dann von dieser einschränkenden Bemerkung betroffen werden, wenn P sich mit wachsendem σ vergrößern würde,

1) Man benutzt für diese Versuche zweckmäßig einen Stanniolspitzenkamm, dessen Spitzen man nur mit ihrer Schneide schleifen läßt. Die Vergrößerung von σ wird dann durch Aufdrücken von mehr oder weniger Spitzen des Kamms auf die Schicht bewirkt. Die Kapazitätsänderung ist dabei so gering, daß sie völlig außer Betracht fällt (also C praktisch unabhängig von σ).

d. h. wenn mehr als n Ionen pro Volumenelement dv in Lösung gingen. Es wäre ja dann fraglich, ob sich ein Gleichgewicht mit Sicherheit einstellen würde. Ist aber P kleiner als hier zunächst angenommen, so wird sich im Gegenteil das Gleichgewicht viel eher und sicherer einstellen. Es ist also für die folgenden Erörterungen belanglos, wenn man von dieser kleinen Abnahme des n bzw. des P absieht.

Aus der Tatsache, daß V mit σ wächst, P aber unverändert bleibt, ist zu schließen, daß (natürlich von der Gleichgewichtseinstellung an sich abgesehen) $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_{t=t_1}$ mit wachsendem σ wächst. In dem folgenden Diagramm Fig. IX stellt

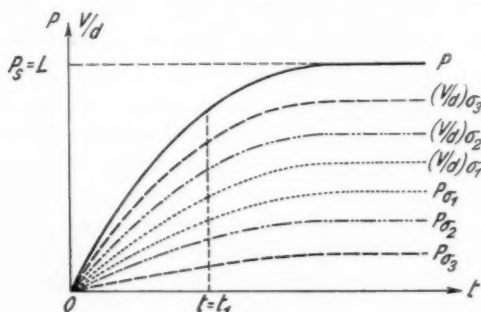


Fig. IX

die Kurve OP das Ansteigen des Druckes der gelösten Ionen in der Schicht in Abhängigkeit von der Zeit dar und zwar in Abwesenheit des elektrischen Feldes (z. B. bei geerdeter Spitze). Der Grenzwert P_s ist dann der Druck bei Gleichgewicht I, der der Lösungstension gleichzusetzen ist.

Aus den für Gleichgewicht II entwickelten Anschauungen ergibt sich für die Einstellung dieses Gleichgewichts die Bedingung:

$$\text{Ionendruck} + \text{Feldwirkung} = \text{Lösungstension.}$$

Trägt man als Ordinaten die Feldstärkenwerte V/d , wobei d = Schichtdicke, auf, so ist zu jedem Werte P des Ionen-druckes der zugehörige Feldstärkenwert V/d , d. h. V bestimmt. Denkt man sich nun einige zusammengehörige P - und V/d -

Kurven mit verschiedenen σ -Werten als Kurvenparameter konstruiert ($\sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3 < \sigma_4 < \dots$), so erkennt man sofort, daß V mit wachsendem σ wächst, sich aber einem Grenzwert nähert, der durch P_s gegeben ist. Proportionalität zwischen der reibenden Fläche des Reibzeuges und der (bei gleicher Kapazität) erzeugten Spannung kann also höchstens bei niedrigen Spannungswerten vorhanden sein.¹⁾

Mit diesen theoretischen Forderungen steht das Experiment im besten Einklange, vgl. Fig. X. Die Messungen wurden

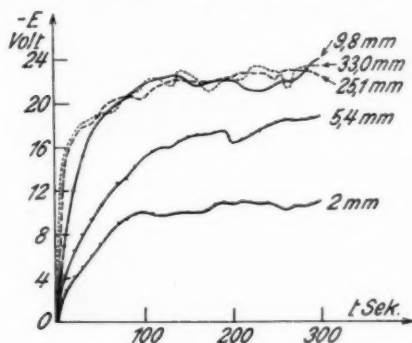


Fig. X

bei $n = 35$ Umdrehungen pro Minute mit einem Stanniolspitzenkamm ausgeführt. Die reibenden Kanten der Spitzen hatten Längen von 2, 5,4, 9,8, 25,1, 33,0 mm. Der Kamm blieb jeweils derselbe. Die nichtschleifenden Spitzen wurden immer so weit abgebogen, daß sie die Schicht gerade nicht

1) Unter Zugrundelegung dieses Schemas ließe sich vielleicht nach Vorschlag von Hrn. Prof. Marx der Druck der Ionen im Innern der Schicht angeben: Man nimmt die Kurve OP auf, indem man Stanniolspitze und Elektrometer mit der einen Belegung eines Piezoquarzes verbindet und während der Rotation der Scheibe immer so viel Gewicht zugibt, daß die durch Reibung entstehende negative Aufladung stets kompensiert wird. Man kann dann zu einer gemessenen beliebigen V/d -Kurve die P -Kurve konstruieren und somit den Ionendruck bestimmen. Unter Zugrundelegung irgendeiner P -Kurve [$P = P(t)$ in Einheiten von P_s] ließe sich dann sogar die durch Reibung entstehende Spannung etwa durch die Nernstsche Formel vorausberechnen oder wenigstens Grenzen für ihren Betrag angeben.

mehr berührten. Man sieht aus den Kurven außerdem sehr schön, wie (innerhalb der ersten 50 Sekunden) $\frac{\partial V}{\partial t}$ mit σ wächst. Das Unvermögen bei Erzeugung von Reibungselek-

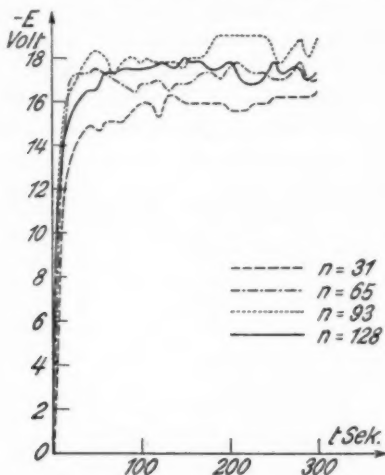


Fig. XI

trizität, die Spannung durch Vergrößerung des Reibzeuges zu steigern, hat also keineswegs seinen Grund allein darin, daß infolge der hohen Spannungen Ausgleich eintreten, wie man bisher annahm, sondern ist durch diesen Sachverhalt prinzipiell bedingt. Desgleichen kann aus ähnlichen Gründen auch keine Proportionalität zwischen der erzeugten Spannung und der Geschwindigkeit bestehen, mit der die Reibung stattfindet. Die erzeugte Spannung muß vielmehr von der Geschwindigkeit unabhängig sein, nur $\frac{\partial V}{\partial t}$ muß mit dieser wachsen. Auch dies wird durch das Experiment bestätigt; Fig. XI. Die Kurven wurden bei $n = 31, 65, 95, 128$ Umdrehungen pro Minute gewonnen.¹⁾ Dies widerlegt die Voraussetzung 2, die Riecke²⁾

1) Die Kurven mit $n = 93$ und $n = 65$ zeigen bei $t = 50$ den für Gleichgewicht II „charakteristischen Knick“.

2) E. Riecke, Wied. Ann. 3. S. 416. 1878.

für seine Theorie der elektrischen Scheidung durch Reibung macht: „Die Menge der geschiedenen Elektrizität ist proportional der Geschwindigkeit, mit der der Reiber über die Oberfläche des Isolators weggeführt wird.“ Zugleich wird ein von Riecke als solcher vermerkter Übelstand theoretisch wie experimentell aufgeklärt, „daß zwar die schließlich erreichten Ladungen nahezu dieselben sind, aber in der Art des Ansteigens der Ladungen große Verschiedenheiten obwalten“.

8. Die Umkehr des Vorzeichens der Reibungselektrizität

Es muß nun auch gelingen, das Vorzeichen der Reibungselektrizität umzukehren, indem man die Konzentrationen der Metallionen in der Schicht dadurch auf einen höheren Betrag bringt, als er der Lösungstension entsprechen würde, daß man

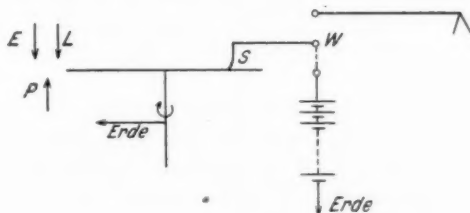


Fig. XII

ein elektrisches Feld von gleicher Richtung wie die Lösungstension anlegt. Die Schaltung ist dann die folgende (Fig. XII): Die Messingscheibe wird geerdet, die Leitung von der Stanniolspitze zum Elektrometer durch eine Wippe W unterbrochen, die es gestattet, die Spitze mit dem Elektrometer oder mit dem positiven Pol einer Batterie von 50—100 Volt zu verbinden. Es wird zunächst die normale Aufladekurve (1) des Elektrometers gemessen, dann bei rotierender Scheibe die Spitze 5 Minuten mit dem positiven Pol der Batterie verbunden, danach auf das Elektrometer umgeschaltet und nach $\frac{1}{2}$ Minute Ruhe (währenddem Erdung) abermals die E/t -Kurve aufgenommen. Ein Beispiel zeigt Fig. XIII, XIII, 2a ist mit einer „Umkehrspannung“ von +49 Volt, 2b mit +99 Volt erzeugt.

Das Vorzeichen hat sich also tatsächlich umgekehrt; im Falle der Kurve XIII, 2b sogar 40 Minuten lang, obwohl die

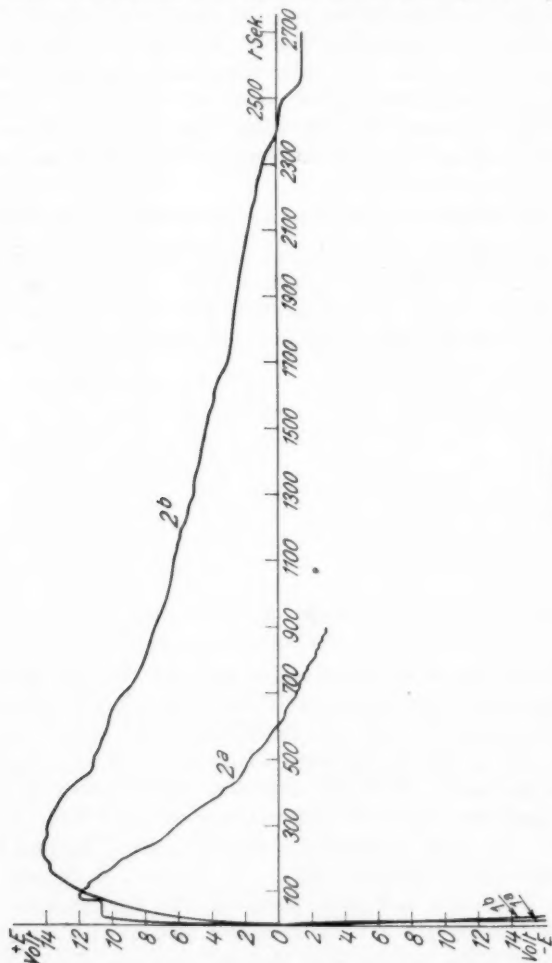


Fig. XIII

Scheibe rotiert, also normalerweise negative Reibungselektrizität erzeugt werden sollte. An der Verflachung der Kurven bei negativen Spitzenpotentialen erkennt man wieder die stabi-

lisierende Wirkung des Feldes. Die in maximo reversibel erhaltene Spannung ist u. a. abhängig von der Umkehrspannung und von der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in der Schicht. Die durch letztere bedingte Konzentrationsabnahme in dem maßgebenden Ringgebiet, das also immer wieder unter der Spitze durchläuft, ist nun um so kleiner, je weiter die Ionen auf die Umgebung desselben bereits verteilt sind. Da dieser Verteilungskoeffizient aber nie bekannt ist, sind vergleichbare Kurven XIII, 2 nicht zu erhalten, und es kann aus diesem Grunde über die Abhängigkeit der reversibel erreichten Spannung von der Umkehrspannung nichts gesagt werden. Theoretisch wäre auch hier eine Grenzspannung zu fordern.

Es sei hier darauf hingewiesen, daß in diesem Zusammenhange die (bereits versuchte) ionentheoretische Deutung des anomalen Ladungsstromes¹⁾ bei Erzeugung von elektrischen Rückständen in einem Dielektrikum an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Die Kurven XIII, 2 erhält man in dieser Form nur bei hohen Drehzahlen der Scheibe (hier $n = 132$) und unter Benutzung eines ganzen Kammes von Stanniolspitzen. Es zeigen sich nämlich wie bei den unter 6. beschriebenen Versuchen außerordentliche Schwankungen, die auf diese Weise einigermaßen behoben werden können.²⁾

1) Vgl. E. v. Schweidler, Studien über die Anomalien der Dielektrika; Wiener Ber. 116. S. 1019. 1907.

2) Bei Aufdeckung dieser Erscheinungen, die mich erst zu vorliegender Untersuchung veranlaßten, zeigten diese Schwankungen eine auffallende, von der Umdrehungszahl der Scheibe vollkommen unabhängige Regelmäßigkeit hinsichtlich ihrer zeitlichen Aufeinanderfolge. Hr. Prof. Marx und ich versuchten zunächst eine Deutung als „Schichtung positiver Rückstände im Innern fester Isolatoren“, die — in gewisser Analogie zur geschichteten positiven Säule — durch Anlegen der Umkehrspannung erzeugt werden und so die beobachteten Spannungsschwankungen bedingen sollte. Bei Verbesserungen der Versuchsbedingungen zeigte sich aber, daß die Periodizität doch nicht so ausgesprochen war, um darauf allein die Theorie zu stützen. Aus diesen und anderen Gründen halten wir heute unsere Ansicht nicht mehr aufrecht. Die Schwankungen sind durch Änderung der Ionenkonzentration unter Mitwirkung des elektrischen Feldes (vgl. 6.) erklärbar.

9. Versuche mit Platin als Reiber

Es war nun zu entscheiden, ob die Metallionen in die Schellackschicht oder in die auf jener haftende und wohl nie vermeidbare Flüssigkeitsschicht in Lösung gehen. Ein prinzipieller Grund, um hinsichtlich der Lösung eines unedlen Metalls einen Unterschied zwischen beiden zu machen, ist nach den Hochvakuumversuchen von Coehn und Curs nicht vorhanden. Deshalb konnte bisher lediglich von „Schicht“ gesprochen werden. Die Entscheidung war dadurch zu treffen, daß man das Stanniolspitzchen durch ein Platinspitzchen ersetzte. Gingen die Ionen in den Isolator in Lösung, so mußte eine positive Ladung auftreten, da Coehn und Curs bereits bei Reibung von Quecksilber oder Silberamalgam gegen Isolatoren (z. B. Siegellack) im Hochvakuum eine positive Aufladung gefunden hatten; war die Wasserhaut maßgebend, so mußte die Aufladung negativen Vorzeichens sein. Wie zu erwarten, trat letzteres ein. Zur Kontrolle wurde die Reibung von Platin gegen eine Siegellackstange und gegen eine auf der Scheibe ausgebreitete Siegellackschicht (aus Lösung in Aceton) untersucht. In beiden Fällen das gleiche Ergebnis: negative Aufladung. Damit war im Zusammenhange mit den Resultaten von Coehn und Curs der Einfluß der Wasserhaut dargetan. Es erübrigten sich somit auch Versuche mit anderen Isolatoren. In sehr seltenen Fällen konnte positive Aufladung des Platinspitzchens gegen ganz frische Bruchflächen einer Siegellackstange festgestellt werden. Die im vorangehenden beschriebenen Versuche ließen sich alle auch mit der Platinspitze ausführen.

Um einen Versuch zur Beseitigung der Wasserhaut zu machen, wurde die ganze Apparatur in verkleinertem Maßstabe neu hergestellt und unter den Rezipienten einer Luftpumpe gebracht. Die Messingscheibe mit der Schellackschicht saß dabei unmittelbar auf der vertikalen Achse eines Elektromotors auf. Die Luft wurde mittels CaCl_2 getrocknet. Eine elektrische Heizung sorgte für Erwärmung der Scheibe. Obwohl 48 Stunden lang im Vakuum geheizt wurde (teilweise bis fast zum Schmelzpunkt des Schellacks), konnte man günstigstenfalls eine Abnahme der durch Reibung erzeugten Spannung feststellen. Das Wasserhäutchen ließ sich trotz vieler Bemühungen nicht entfernen.

10. Allgemeine Bemerkungen

1. Mit Annahme einer vorwiegend¹⁾ ionentheoretischen Deutung der reibungselektrischen Erscheinungen muß naturgemäß auch eine Wanderung der gelösten Metallionen in dem Wasserhäutchen zugegeben werden. Dies wurde bereits oben zur Erklärung der Versuche benutzt. Eine solche Wanderung findet aber auch im Isolator selbst statt, und zwar sind die Wanderungsgeschwindigkeiten um so größer, je frischer die benutzte Schellackschicht ist. Es wurde z. B. mit einer 4 Tage alten Schicht gelben Schellacks, die bereits so hart war, daß sie beim Kratzen splitterte, die Umkehr des Vorzeichens (vgl. 8) versucht, was aber auch bei den wechselndsten Bedingungen in keinem Falle gelang. Eine Wiederholung des Vorversuchs 2 (Einstellung des Gleichgewichts I durch Erdung) ließ den Grund hierfür erkennen. Man erhielt nach 8 Minuten Erdung zwar eine zu II, 2 analoge Kurve; schob man aber zwischen Ende der Erdung und Anfang der Messung die bei den Versuchen über Umkehr des Vorzeichens übliche halbe Minute Ruhe ein, so ergab sich eine Kurve, die der normalen Aufladekurve II, 1 entsprach. Die durch geerdetes Schleifen in Lösung gegangenen Ionen waren also zum größten Teile abgewandert, weshalb auch die Umkehr des Vorzeichens nicht gelingen konnte. Nachdem die Schicht 17 Tage bei Zimmertemperatur geruht hatte und während dieser Zeit, wie äußerlich ersichtlich, härter geworden war, wurde der gleiche Versuch wiederholt mit dem Ergebnis, daß erstens die erzeugten Spannungen geringer und daß zweitens die beiden oben erwähnten mißlungenen Versuche jetzt ausführbar waren; das läßt sich vielleicht so deuten, daß sich die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen

1) Es bedarf wohl keiner besonderen Erwähnung, daß alle diese Ausführungen nicht so zu verstehen sind, als wären reibungselektrische Vorgänge *reine* Ioneneffekte. Ganz sicher sind dabei auch Elektronen beteiligt, etwa nach Art der Vorstellungen, die Coehn und seine Mitarbeiter (vgl. S. 260, Anm. 2) entwickelt haben. Nur scheinen im Rahmen dieser Experimente und ihrer Deutungen die Ioneneffekte die maßgebende Rolle zu spielen. Im übrigen stellt ja, wie eingangs erwähnt, die vorliegende Arbeit einen ersten Versuch dar, die Lösungstensionstheorie auf reibungselektrische Erscheinungen anzuwenden mit der Absicht, vielleicht von dieser Seite her die undurchsichtigen Erscheinungen aufklären zu können.

verringert hat. Hierfür spricht auch die Abnahme der erzeugten Spannung. Denn je mehr Ionen abwandern, desto mehr werden von der Metallspitze zur Erhaltung des Gleichgewichts nachgeliefert, desto höher ist also auch die erzeugte Spannung. So konnten z. B. mit der gelben Schicht 4 Tage nach dem Guß Spannungen bis zu 96 und 102 Volt, 21 Tage nach dem Guß bei annähernden *ceteris paribus* nur bis zu 40 und 50 Volt erzeugt werden. Diese Erfahrung wurde vielfach bestätigt.

2. Es liegt die Frage auf der Hand, warum sich Metalle in Berührung mit einem Isolator (ob mit oder ohne Wasserschicht) nicht von selbst aufladen. Man hat bereits darauf hingewiesen, daß eine innige Berührung zwischen Metall und Dielektrikum erst durch die Reibung stattfindet.¹⁾ Im allgemeinen wird tatsächlich die Zahl der wirklichen Berührungstellen zu klein und die Kapazität der Anordnung zu groß sein, um merkliche Kontaktpotentiale aufkommen zu lassen. Doch genügt das meines Erachtens noch nicht, um jene Nichtaufladung völlig zu erklären. Man hat außerdem zu beachten, daß beim Fehlen eines größeren Potentials an dem berührenden Metall sich ja Gleichgewicht I einstellt und aus diesem Grunde mit zunehmender Zeit erst recht keine Aufladung zu erwarten ist.

3. Wohl alle Autoren, die sich mit reibungselektrischen Versuchen befaßt haben (u. a. Riess, Riecke, Christiansen) haben die Erfahrung machen müssen, daß die eigenen Resultate oft mit denen anderer Beobachter schlecht oder gar nicht übereinstimmen²⁾ und daß vor allem quantitative Messungen nur sehr schwierig oder überhaupt nicht möglich sind.³⁾ Auch hier konnten die Schlüsse nur aus dem qualitativen Verlauf der Kurven gezogen werden, da die Absolutwerte in jeder

1) H. v. Helmholtz, a. a. O.; vgl. auch W. Kaufmann, Müller-Pouillet 4, 1. S. 306. 1909.

2) C. F. Richards sagt, das Gemeinsame der Arbeiten auf dem Gebiete der Reibungselektrizität bestehe darin, daß sie nichts Gemeinsames haben! Oder: die einzige zwar enttäuschende Charakteristik von reibungselektrischen Spannungsreihen bestehe darin, daß nicht zwei von ihnen gleich sind! *Elektrification by impact*. Phys. Rev. (2) 16. 1920.

3) Vgl. auch J. Tagger, Versuche und Gedanken über Reibungselektrizität. Phys. Ztschr. 28. S. 365. 1927.

Messung andere waren.¹⁾ Es ist auf diese Weise nicht möglich, irgendeine quantitative Messung zu machen, war es doch sogar oft mit außerordentlichen Mühen verbunden, die Kurven in der erwähnten Form zu erhalten. Es sei aber bemerkt, daß alle Versuche stets prinzipiell reproduzierbar und z. T. Demonstrationsversuche sind. Ein großer Teil der gewonnenen Ergebnisse wurde auf Grund der Lösungstensionstheorie vorausgesagt und auch vom Experiment bestätigt.²⁾

11. Zusammenfassung

Es werden mit der beschriebenen Anordnung die bei der Erzeugung von Reibungselektrizität auftretenden Verhältnisse untersucht und den beobachteten Erscheinungen im Rahmen der Lösungstensionstheorie folgende Deutungen gegeben:

1. Bei reibender Bewegung von geerdeten metallischen Spitzen gegen einen ebenen Isolator und bei Abwesenheit eines elektrischen Feldes stellt sich Gleichgewicht (Gleichgewicht I) zwischen Lösungstension und Druck der gelösten Ionen allein ein.

2. Die Anwesenheit eines elektrischen Feldes bedingt einen von Gleichgewicht I verschiedenen zweiten Gleichgewichtszustand (geringere Konzentration der Ionen in der Schicht als bei 1; Gleichgewicht II); dieser kann aber durch Erniedrigung des Feldes in Gleichgewicht I übergeführt werden.

3. Das Vorzeichen der Reibungselektrizität ist durch ein elektrisches Feld umkehrbar, wenn dieses so gerichtet ist, daß es die gleiche Wirkung wie der Druck der Ionen hat.

4. Das Vorzeichen der Reibungselektrizität ist durch künstliche Erhöhung der Ionenkonzentration umkehrbar (elektrisches Feld in Richtung der wirkenden Lösungstension).

5. Mit wachsender Fläche des Reibzeuges strebt bei gleicher Kapazität (was sich durch einen Kunstgriff praktisch

1) P. Riess, „... es geschieht selten, daß ein sogleich wiederholter Versuch die gefundene Elektrizitätsmenge wiederfinden läßt.“ Pogg. Ann. 160. S. 597. 1877.

2) Dagegen kam C. Christiansen zu dem Ergebnis, „daß die Elektrisierung (des Glases) von Umständen abhängt, die es fast unmöglich erscheinen lassen, das Resultat vorausszusehen“. Wied. Ann. 53. S. 425. 1894.

erreichen läßt) die erzeugte Elektrizitätsmenge einem Grenzwerte zu.

6. Die erzeugte Elektrizitätsmenge ist unabhängig von der Geschwindigkeit der Reibung.

7. Die in 1. bis 6. erhaltenen Resultate lassen erkennen, daß die Voraussetzungen, die von Riecke und anderen für eine Theorie der Elektrizitätserzeugung durch Reibung gemacht wurden, in wesentlichen Punkten nicht zutreffend sind, und zeigen, in welcher Richtung Experiment und Theorie fortzuschreiten haben, um eine Erklärung jener Erscheinungen geben zu können.

Diese Arbeit wurde in der Abteilung für Radiophysik des physikalischen Instituts der Universität Leipzig in den Jahren 1923—1925 ausgeführt. Es sei mir gestattet, Hrn. Prof. Marx für wertvolle Vorschläge zu dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

(Eingegangen 4. Dezember 1928)

Über die Polarisation des Kanalstrahllichtes.
III. Quecksilberkanalstrahlen der Linie 2537

Von E. Rupp

(Aus dem Forschungsinstitut der A.E.G., Berlin-Reinickendorf)

(Mit 6 Figuren)

1. Bei den Untersuchungen zur Polarisation des Kanalstrahllichtes sind bisher hauptsächlich zwei Fragen näher bearbeitet worden:

1. Wie kommt die Polarisation des Kanalstrahllichtes zustande?
2. Wie wird die Polarisation durch Umweltfaktoren (Zusatzgase, elektrische und magnetische Felder) beeinflusst?

Eine unmittelbare Beantwortung der ersten Frage hat sich bisher nicht erreichen lassen. Die bisherigen Versuche¹⁾ sprechen dafür, daß Polarisation des Kanalstrahllichtes bei Anregung des Atoms und auch während der Emission des Strahlungsfeldes dadurch entsteht, daß der Strahl parallel fliegender Atome mit relativ dazu ruhenden Atomen oder Molekülen zusammenstößt und dabei polarisiertes Leuchten eintritt nach ähnlichen Gesetzen wie bei Anregung von polarisiertem Leuchten durch einen parallelen Elektronenstrahl. Diese Erklärung wird gestützt durch das Fehlen der Polarisation im reinen Abklingleuchten²⁾ und durch den Rückgang des Polarisationsverhältnisses bei so hohem Druck der Zusatzgase, daß der Kanalstrahl schon merklich diffus wird.

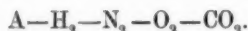
Die zweite Frage hat durch die bisherigen Untersuchungen bessere Klärung erfahren können.³⁾ Es hat sich gezeigt, daß die Umweltfaktoren in ganz analoger Weise auf den Polarisationszustand der leuchtenden Kanalstrahlkatode wirken wie

1) E. Rupp, Ann. d. Phys. 84. S. 94. 1927. Zitiert als Teil II.

2) R. Döppel u. R. v. Hirsch, Ann. d. Phys. 82. S. 16. 1927.

3) E. Rupp, Teil II. S. 108.

bei Erscheinungen der Resonanzfluoreszenz. So sinkt bei Zusatzgasen das Polarisationsverhältnis von Wasserstoffkanalstrahlen in der Reihenfolge



Schwache Magnetfelder haben auf das Leuchten von Wasserstoffkanalstrahlen keinen merklichen Einfluß. Schwache elektrische Felder¹⁾ hingegen lassen Änderungen des Polarisationsverhältnisses entstehen, die sich qualitativ dadurch verstehen lassen, daß das leuchtende Atom nach Art eines klassischen anharmonischen Oszillators längs des Leuchtwegs in verschiedenen Schwingungsphasen schwingt.

2. Nahezu alle Versuche über die Polarisation des Kanalstrahllichtes wurden bisher an den Balmerlinien von Wasserstoff ausgeführt. Es schien wichtig, an deren Stelle eine einfachere Linie zu verwenden, deren Verhalten gegenüber Umweltfaktoren aus anderen Untersuchungen bekannt ist. Als solche bot sich die Quecksilberlinie 2537, auf deren Untersuchung ja unsere gesamte Kenntnis über Resonanzfluoreszenz und deren Beeinflussung durch Umweltfaktoren zurückgeht.

Die *Polarisation der Quecksilberlinie 2537* im Kanalstrahllicht wurde untersucht:

a) im Abkingleuchten, d. h. in einem Vakuum unter 0,001 mm Hg im Beobachtungsraum. § 5.

b) im Ankingleuchten, nachdem die vorher abgeklungenen Atome unter definierten Bedingungen wieder erregt werden. § 6—10.

Die gewonnenen Ergebnisse bestätigen die bisher gefundene Antwort der obigen Fragestellung im vollen Umfang.

Das Verfahren zur Herstellung von Quecksilberkanalstrahlen ist in § 3 beschrieben. — Die optische Anordnung gibt § 4.

3. Herstellung der Quecksilberkanalstrahlen

Um Quecksilberkanalstrahlen zu erhalten, muß Quecksilber in geringen Mengen in der Entladungsröhre verdampft werden. Man kann dazu ein Quecksilbernäpfchen entweder direkt erhitzen durch eine Heizvorrichtung oder indirekt unter Ausnutzung der Gasentladung in der Röhre. In letzterem Falle

1) E. Rupp, Ann. d. Phys. 85. S. 515. 1928; 87. S. 285. 1928.

stellt man das Quecksilbernäpfchen entweder in den Weg der Entladungsbahn oder man bringt neben der Hauptentladung eine Hilfsentladung zum Quecksilbernäpfchen an. Letztere Methode wurde hier gewählt. Die Anordnung hierzu zeigt Fig. 1. Die Hauptentladung geht von der Anode zur Kanalkathode.

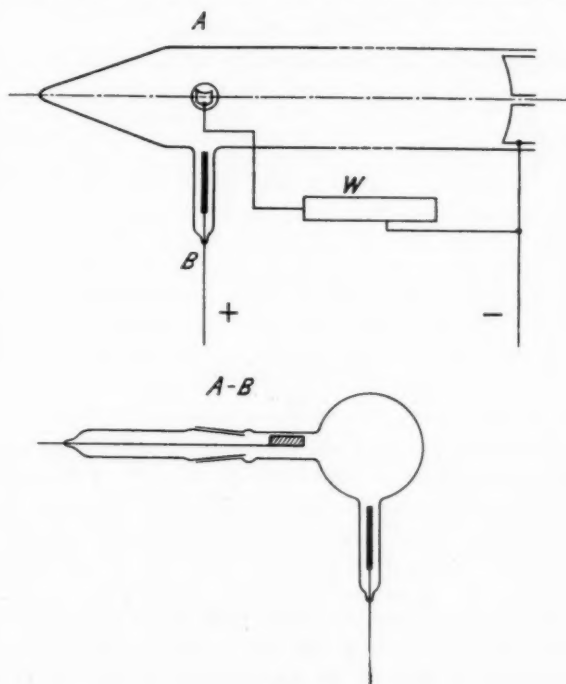


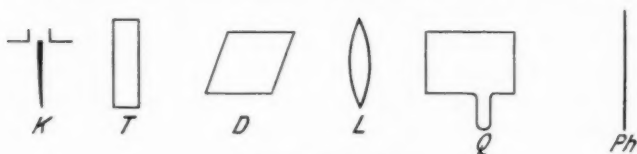
Fig. 1

Das Quecksilbernäpfchen ist über einen hohen regulierbaren Widerstand W mit der Kathode verbunden, so daß eine regulierbare Teilentladung von der Anode zum Quecksilbernäpfchen geleitet wird und Quecksilber in der gerade geforderten Menge zum Verdampfen bringt. An der Röhre wird im Erzeugungsraum wie im Beobachtungsraum mit flüssiger Luft gekühlt. Als Gaszusatz, um die Entladung der Röhre aufrecht zu erhalten, wurde Argon gewählt, da sich zeigte, daß

Wasserstoff äußerst stark depolarisierend wirkt. Den Entladungsstrom lieferte eine 40 plattige Influenzmaschine. Im weiten Teil des Kanals wurde mit einer Gaedeschen Trommelpumpe gepumpt. Bei allen Messungen ist das erdmagnetische Feld kompensiert, mit Ausnahme der Messungen in § 9.

4. Optische Anordnung

Die optische Versuchsanordnung zeigt Fig. 2. Das Licht des Kanalstrahls *K* geht durch ein Quarzfenster *T* und wird durch das Kalkspatprisma *D* in einen senkrecht und einen parallel zur Strahlachse schwingenden Anteil zerlegt und von der Linse *L* auf der photographischen Platte *Ph* abgebildet.



Versuchsanordnung

Fig. 2

Um aus dem Strahl die Linie 2537 herauszufiltern, erwies sich ein Oldenbergsches¹⁾ Chlorfilter *Q* als sehr gut geeignet. Wie festgestellt werden konnte, absorbiert das Chlorfilter praktisch quantitativ alle ultravioletten Linien von $260\text{ m}\mu$ bis zur blauen Linie $435\text{ m}\mu$. Verwendet man als photographische Platte eine für grün unempfindliche (Hauff-Ultrarapid), so wird zur Untersuchung der Linie 2537 die Anwendung eines Spektralapparates unnötig. Mit dieser Vereinfachung wird der Polarisationsbeitrag durch die Apparatur so gering, daß er vernachlässigt werden konnte, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde.

Die photographische Methode der Intensitätsmessung schließt sich an die übliche an. Auf jede Platte wurden Schwärzungsmarken mittels Glimmlampe und Siebblenden bei quantitativer Schwächung des Lichtes mit Nicolschen Prismen aufgedruckt. Die Ausmessung der Plattenschwärzung geschah mit dem Hartmannschen Mikrophotometer und mit einem

1) O. Oldenberg, Ztschr. f. Phys. 26. S. 57. 1924.

thermoelektrischen Photometer. Um auf verschiedenen Aufnahmen die Orte gleichen Abstands vom Kanalende identifizieren zu können, wurde mittels eines mit der Kanalstrahlröhre fest verbundenen und entsprechend abgeblendeten kleinen Glühlämpchens auf jeder Platte Marken aufgedruckt und die Längenmessungen auf diese Vergleichsmarken bezogen.

5. Polarisation der Linie 2537 im Abklingleuchten

Im Abklingleuchten lief der Kanalstrahl aus dem Erzeugungsraum in den Beobachtungsraum, der mit einer Gaedesch'schen Stahlpumpe evakuiert wurde. Der Druck im Beobachtungsraum mit Argon als Restgas betrug weniger als $\frac{1}{1000}$ mm Hg. Besondere Sorgfalt mußte auf die Entfernung von Wasserstoff verwendet werden, da sich zeigte, daß die Polarisation des Leuchtens schon bei geringen Wasserstoffzusätzen verschwand. Durch längeres Ausspülen der Röhre mit Argon, während Entladungen durch die Röhre gingen, wurde die schädliche Wasserstoffmenge zurückgedrängt, war aber nicht ganz zum Verschwinden zu bringen.

Bei kleinen Entladungsspannungen konnte keine Polarisation festgestellt werden. — Erst bei Spannungen über 15000 Volt wurde die Polarisation des Leuchtens merklich. Es kann jedoch nicht entschieden werden, ob das Polarisationsverhältnis der Linie 2537 von kleinen Strahlgeschwindigkeiten zu größeren von einem Wert etwa 1 auf einen Wert größer 1 ansteigt.

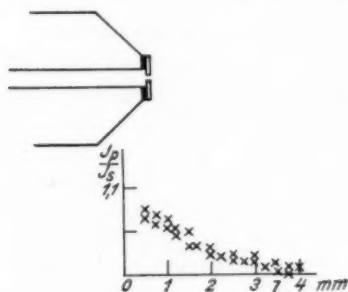
Es wurden daher im Abklingleuchten nur bei 20000 Volt Messungen des Polarisationsverhältnisses J_p/J_s als Funktion des Abklingweges durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse von fünf Einzelaufnahmen zeigt Fig. 3.

Ähnlich wie bei Wasserstoffkanalstrahlen im Abklingleuchten ist das Polarisationsverhältnis J_p/J_s der Linie 2537 am Kanalende größer 1 (1,07) und sinkt nach etwa 3 mm vom Kanalende auf 1 herab. Dieser Abfall ist steiler als der Intensitätsabfall des Abklingleuchtens, so daß der früher gezogene Schluß¹⁾ sich bestätigt findet: Die Polarisation des abklingenden Kanalstrahles ist ein Sekundäreffekt, verursacht durch Störungen

1) Teil II. S. 100.

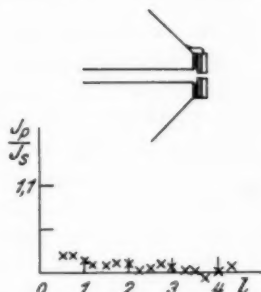
der Lichtemission am Kanalende. Diese Störungen sind zwar so gering, daß sie den Intensitätsverlauf des abklingenden Strahls noch nicht zu beeinflussen vermögen, wohl sich aber in der auf Störungen viel empfindlicheren Polarisation kundtun.

Es entsteht die Frage: Worin haben diese Störungen ihre Ursache? Hierauf konnte durch folgende Versuchsanordnung¹⁾



$V = 20000$ Volt
Abklingleuchten a

Fig. 3



■ Glimmer

$V = 20000$ Volt
Abklingleuchten b

Fig. 4

eine Antwort gefunden werden. Das $\frac{1}{2}$ mm dicke Metallblättchen, das den Spalt (0,3/3 mm) trägt, wurde jetzt nicht wie bisher (Fig. 3) unmittelbar auf den Metallkopf des Kanals aufgelötet, sondern am Ende des Kanals wurde erst ein dünnes Glimmerblättchen aufgeschraubt und auf diesem Glimmerblättchen das Metallblättchen mit dem Spalt befestigt (Fig. 4).

Die Wärmeableitung des Metallblättchens nach dem Kanal-kopf kann hierbei nur durch die eisernen Befestigungsschrauben stattfinden. Kanalstrahlátome, die aus dem weiteren Kanal durch den engen Spalt in den Abklingraum eintreten, werden zum Teil am Metallblättchen absorbiert, erwärmen das Metallblättchen und entgasen es dabei. Läßt man die Kanalstrahl-röhre einige Stunden laufen und macht anschließend eine Aufnahme des Polarisationsverhältnisses J_p/J_s längs des Abkling-

¹⁾ Das Ergebnis dieses Versuches ist in Ann. d. Phys. 87. S. 295. 1928 kurz mitgeteilt.

weges, so findet man Werte, wie sie in Fig. 4 wiedergegeben sind. Das abklingende Kanalstrahllicht ist jetzt praktisch unpolarisiert. Die Polarisation des abklingenden Kanalstrahls in der gewöhnlich benutzten Anordnung kommt also dadurch zustande, daß Kanalstrahlteilchen aus dem Metallblättchen des Spaltes andere Atome (vielleicht auch Elektronen) auslösen, die die geordnet fliegenden Atome des Strahles zu polarisiertem Leuchten erregen.

Die Beeinflussung des Kanalstrahllichtes durch Atome aus dem Spalt kann so weit gehen, daß auch der Intensitätsverlauf des abklingenden Kanalstrahles stark geändert wird. Wie J. Port¹⁾ nachgewiesen hat, ist auf diese Störung der flache Verlauf der Abklingfunktion am Kanalende in den Wienschen Aufnahmen des Abklingleuchtens zurückzuführen. — Hat man die Störung durch Ausheizen des Spaltes beseitigt, so klingt das Kanalstrahllicht nach einer reinen e -Funktion ab. Es ist klar, daß Störungen der Polarisation sich viel leichter bemerkbar machen werden als Störungen des Intensitätsverlaufs. Unter den Bedingungen, wie W. Wien sie für das „Abklingleuchten“ angegeben hat, wird also verhältnismäßig leicht polarisiertes Leuchten auftreten können, während beim Fehlen aller äußeren Störungen die Atome unpolarisiert leuchten und, wie jetzt J. Port gezeigt hat, nach einer reinen e -Funktion abklingen.

6. Polarisation der Linie 2537 im Anklingleuchten

Um definierte Bedingungen zur Untersuchung der Polarisation des Kanalstrahllichtes zu erhalten, habe ich für Wasserstoffkanalstrahlen die Methode²⁾ in Anwendung gebracht, den aus dem Erzeugungsraum E (Fig. 5) durch einen engen Spalt in dem Abklingraum A eintretenden Kanalstrahl in A vollends abklingen zu lassen und die Wiederanregung zu untersuchen, wenn der abgeklungene Strahl in den Beobachtungsraum B eintritt, wo die Versuchsbedingungen gut definiert und variiert werden können. Mit derselben Anordnung wurde auch das Leuchten der Quecksilberlinie 2537 untersucht, wobei im Beob-

1) J. Port, Ann. d. Phys. 87. S. 581. 1928.

2) Teil II. Fig. 1. S. 98.

achtungsraum *B* die Quecksilberatome durch verschiedene Gaszusätze wieder zum Leuchten erregt werden. Die Entladungsspannung betrug 20 000 Volt. Da zur Aufrechterhaltung der Entladung im Erzeugungsraum *E* Argon verwendet wird, treten stets auch Argonatome in den Abklingraum *A* und in

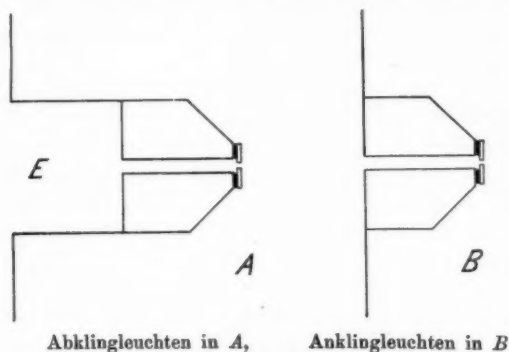


Fig. 5

den Beobachtungsraum *B* mit ein. Im Beobachtungsraum wurde an einer etwa 2 mm breiten Stelle das Polarisationsverhältnis J_p/J_s in etwa 5 mm Entfernung vom 2. Spalt nach dem in § 4 angegebenen Verfahren ermittelt.

7. Polarisation der Linie 2537 mit Argon als Zusatzgas

Mit Argon als Zusatzgas wurden Meßreihen bei verschiedenem Argondruck durchgeführt. Tab. 1 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 1
Argon als Zusatzgas

p mm Hg	J_p/J_s
0,001	—
0,005	(1,15)
0,01	1,15
0,05	1,08
0,08	1,05
0,1	1,02

Bei geringen Argondrucken ist das Polarisationsverhältnis am größten, 1,15, und sinkt mit zunehmendem Druck (über 0,05 mm Hg) langsam gegen 1. Bei 0,001 mm Hg war eine Messung wegen zu geringer Lichtintensität nicht möglich. — Aus demselben Grunde ist der Wert für 0,005 mm Hg unsicher. Entladungsspannung 20000 Volt.

Es ist zu erwarten, daß diese Druckabhängigkeit der Polarisationsverhältnisse für die anderen Gase ebenfalls gilt.

8. Polarisation der Linie 2537 mit verschiedenen Zusatzgasen

Um die Polarisationsverhältnisse J_p/J_e für verschiedene Zusatzgase miteinander vergleichen zu können, wird bei ein und demselben Druck der Zusatzgase von 0,01 mm Hg der Wert des Polarisationsverhältnisses gemessen.¹⁾ Die Zusammenstellung der Ergebnisse gibt Tab. 2. (Spannung 20000 Volt)

Tabelle 2
Zusatzgase

Gas	A	H ₂	N ₂	CO ₂
J_p/J_e	1,15	1,10	1,08	1,0
α	39	41	70	>70

In derselben Tab. sind ebenso die von V. v. Keussler²⁾ gefundenen Werte der Ausbeute α an depolarisierenden Stößen für dieselbe Quecksilberlinie mit aufgenommen. Man erkennt, daß zwischen dem Polarisationsverhältnis der Linie 2537 bei gleichem Gasdruck der Zusatzgase und der Ausbeute an depolarisierenden Stößen dieser Zusatzgase eine enge Beziehung besteht. Das Polarisationsverhältnis J_p/J_e ist um so näher an 1, je größer die Anzahl der depolarisierenden Stöße. Die Polarisationserscheinungen im leuchtenden Kanalstrahl folgen also denselben Gesetzmäßigkeiten wie die Erscheinungen der Resonanzfluoreszenz. Diese früher bei Untersuchung der Polarisation von Wasserstoffkanalstrahlen aufgezeigte Analogie wird hier für Quecksilberkanalstrahlen unter unmittelbar vergleichbaren Bedingungen wiedergefunden.

1) Will man die Ausbeute an depolarisierenden Stößen bestimmen, so müßte für jedes Zusatzgas die Druckabhängigkeit von J_p/J_e bekannt sein.

2) V. v. Keussler, Ann. d. Phys. 82. S. 793. 1927.

Die depolarisierende Wirkung höherer Drucke der Zusatzgase ist für die Resonanzfluoreszenz in ganz ähnlicher Weise bekannt; mit wachsendem Druck der Zusatzgase sinkt das Polarisationsverhältnis.

9. Polarisation der Linie 2537 in einem schwachen Magnetfeld

Die Analogien in der Wirkung der Zusatzgase zwischen Kanalstrahllicht und Resonanzfluoreszenz lassen für Quecksilberkanalstrahlen vermuten, daß auch eine depolarisierende Wirkung magnetischer Felder auf die Polarisation des Kanalstrahles in derselben Weise besteht wie bei der Resonanzfluoreszenz. Hierüber konnten nur qualitative Versuche ausgeführt werden, die den Zusammenhang zwischen beiden Erscheinungsgebieten bestätigten. Wurde das kompensierende Magnetfeld, das bei allen Versuchen der § 5—8 und 10 angewendet worden war, abgeschaltet, und dann das Polarisationsverhältnis J_p/J_s für 2537 gemessen (Entladungsspannung 20 000 Volt), so sank der Wert bei Argonzusatz (0,01 mm Hg) von 1,15 auf 1,12. Wurde das Magnetfeld auf etwa 20 Gauss verstärkt, so konnte in einem Versuch ein weiteres Sinken auf etwa 1,08 festgestellt werden. Mit wachsendem Magnetfeld sinkt also das Polarisationsverhältnis für 2537 in ähnlicher Weise wie bei den Erscheinungen der Resonanzfluoreszenz. Eingehende Messungen des Zusammenhanges zwischen J_p/J_s und der Magnetfeldstärke wären noch auszuführen.

Die Abhängigkeit des Polarisationsverhältnisses von einem äußeren Magnetfeld legt in Anlehnung an die gefundenen Schwankungen des Polarisationsverhältnisses bei schwachen elektrischen Feldern die Vermutung nahe, ob hierbei Erscheinungen auftreten könnten, wie sie die Theorie des harmonischen Oszillators in schwachen Magnetfeldern fordert: Ein räumliches Auseinanderziehen der verschiedenen Schwingungsphasen des Oszillators, die sich in einer wechselnden Drehung der Polarisationsebene (nicht Elliptizität der Schwingung wie im elektrischen Feld) längs des Leuchtweges kundtun sollten.

10. Über die Entstehung der Polarisation des Kanalstrahllichtes

Während für die Polarisation der Resonanzfluoreszenz die Vorzugsebene der Polarisation durch den eingestrahnten Lichtvektor gegeben ist, muß für die Entstehung der Polarisation

des Kanalstrahllichtes nach einer solchen Vorzugsrichtung gesucht werden. Nun ist die einzige Vorzugsrichtung im Kanalstrahl die Strahlachse, längs der die Atome des Strahles auf parallelen Bahnen dahinfliegen. Diese Vorzugsrichtung muß mit der auftretenden Polarisation in ursächlichem Zusammenhang stehen. Zerstört man sie, so wird auch die Polarisation zurückgehen. Dazu wurde folgender Versuch ausgeführt: Bei 20 000 Volt Entladungsspannung trat der Quecksilberkanalstrahl in den Beobachtungsraum bei Argonfüllung mit

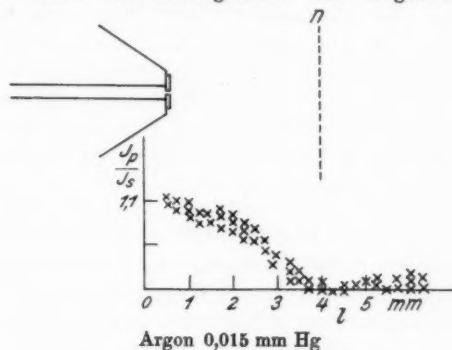


Fig. 6

0,015 mm Hg. In etwa 4 mm vom Kanalende befand sich ein feines Netz N , das den bis dahin scharf sich abhebenden Strahl diffus zerstreute. Das Polarisationsverhältnis J_p/J_s wurde als Funktion des Abklingweges gemessen. Die Werte sind in Fig. 6 eingetragen.

Man sieht: Mit Annäherung des Kanalstrahles an das Netz sinkt das Polarisationsverhältnis vom Wert 1,1 rasch auf 1 herab. Nach Passieren des Netzes ist der Strahl unpolarisiert. Die Polarisation ist also 1. an einen streng parallelen Strahl gebunden ($J_p/J_s = 1$ hinter dem Netz) und 2. sie wird durch aus dem Netz austretende Atome (vielleicht auch Elektronen) stark gestört (J_p/J_s sinkt schon vor dem Netz).

Dieser Versuch scheint also eine Antwort zu geben auf die Frage nach dem Entstehen der Polarisation. Ein Strahl parallel fliegender Atome wird in relativ zu ihm ruhenden Atomen zum Leuchten erregt durch *parallelen Atomstoß*. Die

Geschwindigkeitsachse des Strahles bestimmt die Lage des elektrischen Vektors. Daß für die Linie 2537 der Wert von J_p/J_s umgekehrt ist, wie bei Anregung durch parallelen Elektronenstoß¹⁾, kann in den Besonderheiten des Atomstoßes begründet sein. Es ist aber auch möglich, daß die von B. Quarder²⁾ angegebene Geschwindigkeitsabhängigkeit des Polarisationsverhältnisses bei parallelem Elektronenstoß auch für Kanalstrahlen vorliegt. Dort geht J_p/J_s von Werten kleiner 1 zu Werten größer 1 über, wenn mv ansteigt (m Masse des Elektrons). Hier sind die Impulse Mv (M Masse des Quecksilberatoms) größer als für Elektronenstoß, so daß hier trotz geringerer Strahlgeschwindigkeit v ein Polarisationswert größer 1 auftritt. Aus dieser Überlegung würde ein enger Zusammenhang zwischen Polarisationsverhältnis und Impuls der stoßenden Teile folgen, der für Elektronen wie für Atome in ähnlicher Weise gültig zu erwarten wäre.

Zusammenfassung

Es wird das Polarisationsverhältnis J_p/J_s der Quecksilberlinie 2537 im Kanalstrahllicht untersucht.

Im Abklinglicht ist das Leuchten der Linie nur dann polarisiert, wenn Störungen der Lichtemission am Spalt auftreten. § 5. Beseitigt man diese Störungen durch Ausheizen des Spaltes, so verschwindet die Polarisation. Das Polarisationsverhältnis wird durch Zusatzgase (Gasart und Gasdruck) und durch magnetische Felder in ganz derselben Weise beeinflußt, wie die Resonanzfluoreszenz der Linie 2537. § 6—9.

Die Lage des elektrischen Vektors im polarisierten Kanalstrahl ist durch die Strahlachse festgelegt. Macht man den Strahl durch ein Hindernis diffus, so verschwindet die Polarisation. § 10.

Die Versuche wurden im I. Physikalischen Institut in Göttingen ausgeführt.

Berlin-Reinickendorf, November 1928.

1) A. Ellett, P. D. Foote u. F. L. Mohler, Phys. Rev. 27. S. 31. 1926.

2) B. Quarder, Ztschr. f. Phys. 41. S. 674. 1927.

(Eingegangen 4. Dezember 1928)

**Über die Breite der Spektrallinien
der Raman-Streustrahlung von Benzol**

Von Walther Gerlach

(Mit 5 Figuren)

Bei einigen Aufnahmen über den von Smekal¹⁾ vorausgesagten und von Raman²⁾ sowie von Mandelstam und Landsberg³⁾ experimentell nachgewiesenen Zerstreuungseffekt wurde eine merkliche Unschärfe der „Raman“-Linien, besonders aber eine sehr auffallende unsymmetrische Verbreiterung der ohne Frequenzänderung zerstreuten Frequenzen beobachtet. Über einige Messungen und über die Deutung dieser Linienverbreiterung erlaube ich mir in folgendem zu berichten.

Eine horizontale Quecksilberlampe wurde mit einem Ernostar 1: 1,8 und 24 cm Brennweite in einem großen Gefäße mit planen Wänden (10·10·10 cm) abgebildet, das aus dem Gefäß herauskommende Licht durch einen Hohlspiegel gleichen Öffnungsverhältnisses in sich selbst zurückgeworfen. Um sicher zu sein, daß die Verbreiterung der Spektrallinien nicht eine Folge schlechter Ausfüllung des Spektrographen ist, wurde eine solch große gleichmäßig strahlende Schicht im Benzol hergestellt. Die optische Anordnung wurde so sauber justiert daß auch mit weitem Spalt des Spektrographen ohne Benzol im Zerstreuungsgefäß keine Spur von Licht in den Spektrographen kam, während mit Benzolfüllung die Zerstreuung der Hg-Linien 4358, 4916, 5461 deutlich, die Ramanlinien 4555 und 5049 mit ausgeruhtem Auge gerade erkennbar waren.

Nach 30—100ständiger Belichtung erhielt man Zerstreuungsspektren, deren sämtliche Spektrallinien über die ganze

1) A. Smekal, Die Naturw. 11. S. 873. 1928.

2) C. V. Raman, Ind. Journ. Phys. [2] 3. S. 1. 1928; [2] 4. S. 399. 1928 (mit K. S. Krishnan).

3) L. Mandelstam u. G. Landsberg, Die Naturw. 16. S. 557. 1928.

Länge von 0,9 cm völlig gleichmäßige Schwärzung zeigten. Die Unschärfe der Ramanlinien und die Verbreiterung der direkt zerstreuten Linien war sehr deutlich; letztere war ein Vielfaches der Linienbreite. Es wurde sodann das Benzol aus dem Zerstreuungsgefäß herausgehoben und in dasselbe ein schräger Schirm weißen Papiers gestellt. Schließlich wurde das Gefäß mit Salmiaknebel gefüllt. In beiden Fällen lieferte das zerstreute Licht bzw. der Tyndallkegel auch bei wesentlich intensiverer Schwärzung keine Spur einer Verbreiterung der Quecksilberlinien. Dieser Versuch ist dafür beweisend, daß die im Benzolversuch gefundene Linienverbreiterung mit der



Fig. 1 (natürl. Größe)

Zerstreuung am Benzol zusammenhängt, also eine Frequenzänderung der Streustrahlung darstellt. Denn bei Zerstreuung an Benzol und an NH_4Cl -Nebel hat die Lichtquelle völlig gleiche Form, die Ausfüllung des Spektrographen ist also die gleiche.

Die Benzol-, HN_4Cl -Nebel- und Papierzerstreungsaufnahmen wurden mit einem Rosenbergschen Photometer photometriert. Da es nur auf den qualitativen Schwärzungsverlauf in der Umgebung der einzelnen Linien ankommt, war eine photometrische Eichung nicht erforderlich. Ferner wurden die Platten mit einem Zeisskomparator ausgemessen. Die Wellenlängen stimmen mit Woods¹⁾ Messungen innerhalb

1) R. W. Wood, Phil. Mag. [7] 6. S. 729. 1928.

meiner Meßgenauigkeit von $\frac{1}{3}$ Å überein, die Dispersion war bei 4000 Å 0,07 mm/Å, bei 4600 Å 0,05 mm/Å.

Die photographischen Aufnahmen zeigen eine der Zerstreuungsaufnahmen an Benzol zwischen zwei Aufnahmen der Kontrollversuche (Fig. 1).

Fig. 2 gibt die Schwärzungskurve der Ramanlinie 4554,9 und zum Vergleich Hg 4916. Die Ramanlinie ist, wie alle anderen, diffus; sie sind sämtlich unsymmetrisch, die Verbreiterung ist nach langen Wellen größer als nach kurzen

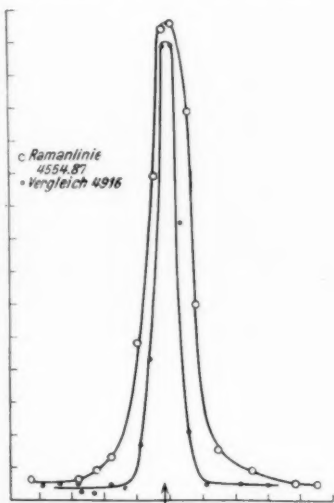


Fig. 2

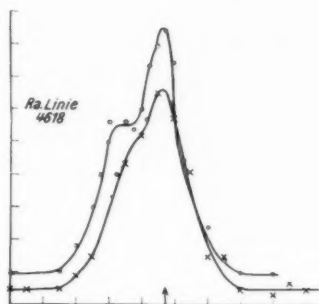


Fig. 3

Wellen. Die Abszisse in Fig. 2 ist Frequenzmaß, die Maxima sind zum Zusammenfallen gebracht. Die Vergleichslinie war etwa 50 Proz. stärker geschwärzt als die Ramanlinie.

Fig. 3 gibt die Ramanlinie bei 4618; sie erweist sich als doppelt, sie hat einen kurzwelligen schwächeren Begleiter im Abstand von etwa 2 Å, letzterer scheint erheblich breiter als die Hauptlinie.¹⁾

1) Dies stimmt mit der soeben erschienenen Angabe von Wood überein, Phil. Mag. 6. S. 1282. 1928.

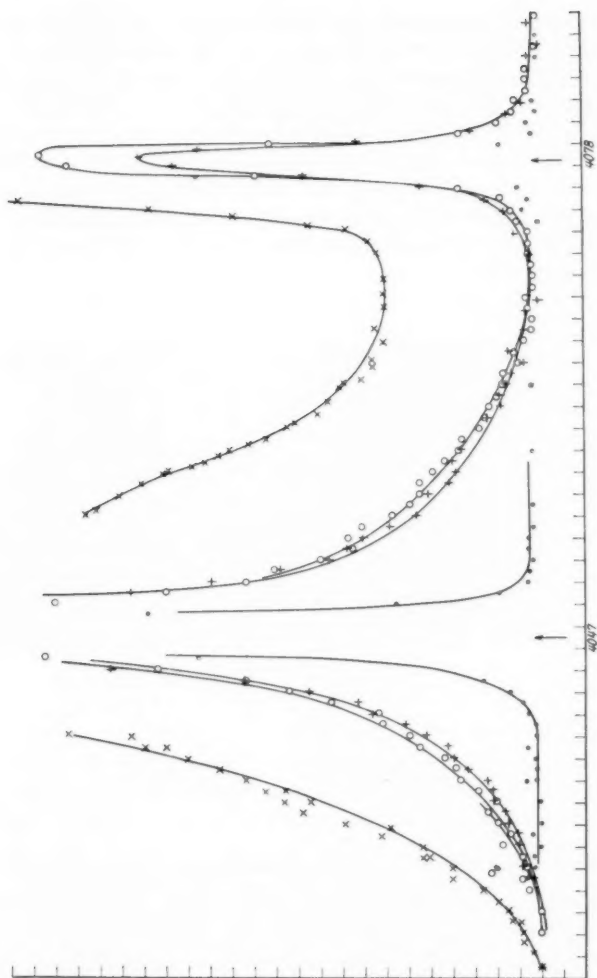


Fig. 4

Die ohne *große* Frequenzänderung gestreuten Quecksilberlinien sind beiderseitig stark verbreitert, mehr nach langen als nach kurzen Wellen. Fig. 4 gibt die Schwärzungskurven von drei Aufnahmen von 4047 und 4078, Fig. 5 das gleiche

von 4358. Aufnahme *a* und *b* unterscheiden sich durch wenig verschiedene Spaltbreite, *b* war etwas stärker belichtet als *a*, *c* ist sehr wesentlich stärker belichtet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

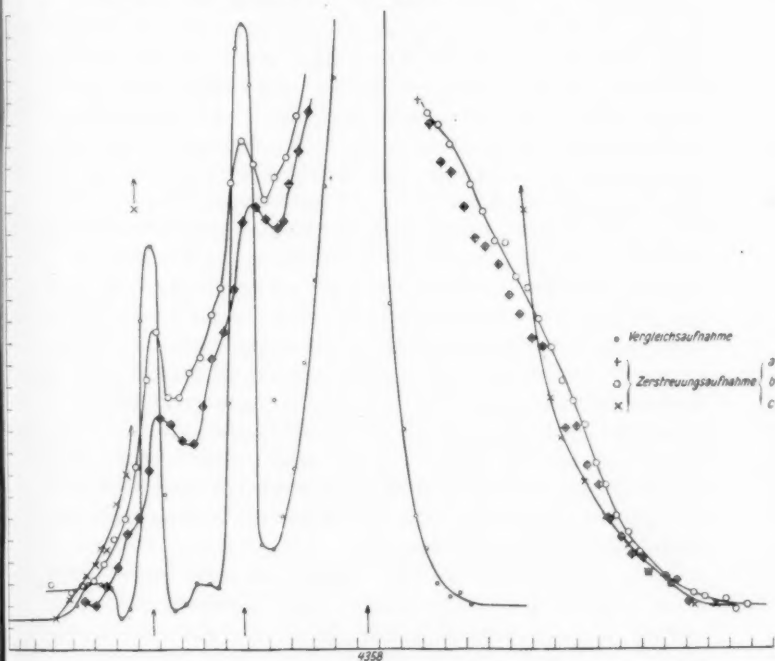


Fig. 5

λ	Verbreiterung nach langen Wellen			Verbreiterung nach kurzen Wellen			$\Delta \nu_{\max}$	
	<i>a</i> (+)	<i>b</i> (○)	<i>c</i> (x)	<i>a</i> (+)	<i>b</i> (○)	<i>c</i> (x)	cm^{-1}	
4047	20 Å	22 Å	24 Å ^{*)}	15	16	18	-150	+138
4078	—	7,4	—	—	5,4	8,6 ^{*)}	—	—
4358	28	30	30	—	—	— ^{**)}	-158	—

^{*)} Bei der großen Schwärzung laufen die Verbreiterungen zusammen.

^{**)} Nicht meßbar wegen Hg 4339. Grenze liegt unmittelbar neben dieser Linie, auch bei Aufnahme *c*.

Die Verbreiterung hat einen endlichen Wert; das ist besonders deutlich aus den Kurven der Fig. 4 beim kurzwelligen Ende von 4047 und 4358 zu ersehen. In beiden Fällen ist die Schwärzung außerordentlich groß, nach der Grenze zu erfolgt aber ein schroffer Abfall. Die Verbreiterung von 4078 ist nur scheinbar geringer, eine Folge ihrer kleineren Intensität. Das Verhältnis der langwelligen zur kurzwelligen Verbreiterung ist bei allen Aufnahmen und Linien (auch 4078) $1,35 \pm 0,03$. Die Festlegung der Grenze der kurzwelligen Verbreiterung von 4358 wird durch die Quecksilberlinien gestört. Deutlich ist nur zu sehen, daß auch bei sehr starker Belichtungszeit die Schwärzung nur unwesentlich über Hg 4339 hinausgeht. Im Frequenzmaß ist die langwellige Verbreiterung für 4047 und 4358 innerhalb der Meßgenauigkeit dieselbe.

Die beiderseitige Verbreiterung wird als Stokessche und anti-Stokessche Frequenzänderung der eingestrahnten Frequenz beim Zerstreuungsprozeß infolge Abgabe oder Aufnahme innerer Schwingungsenergie des Benzolmoleküls angesehen. Die Energie der anti-Stokesschen Verbreiterung von etwa 140 cm^{-1} ist durch die Temperaturenergie gedeckt, allein nach ihr geschätzt könnte die Verbreiterung sogar größer sein. Ihre Grenze ist also offenbar durch einen beschränkten Bereich von Energieübergängen und deren Wahrscheinlichkeit innerhalb des Benzolmoleküls gegeben.

Wir haben also bei der Zerstreuung im Benzol zwei Frequenzänderungen der eingestrahnten Frequenz ν_0 , eine, welcher die verschobene — um $\Delta \nu'$ — „Raman“-Linie entspricht, und eine andere, welche in der stark verbreiterten, also um $\pm \Delta \nu_1'', \Delta \nu_2'', \Delta \nu_3'' \dots$ verschobenen Grundfrequenz ν_0 und in der diffusen Struktur der Raman-Linien in Erscheinung tritt.

Es mögen pro Sekunde N Zerstreuungsprozesse des Quantums $h\nu_0$ vorkommen. Von diesen erfolgen $N_1 = \alpha N_0$ mit dem Quant $h(\nu_0 \mp \Delta \nu')$ und $N_2 = \beta_i N_0$ mit dem Quant $h(\nu_0 \mp \Delta \nu_i'')$, wo die $\Delta \nu_i''$ so klein sind, daß sie bei unserer Dispersion nicht getrennt werden. Die Wahrscheinlichkeitsfaktoren β_i für die Frequenzänderung $\Delta \nu_i''$ sind nicht die gleichen, vielmehr ist, nach den Intensitätskurven zu urteilen, ein kleines $\Delta \nu_i''$ wahrscheinlicher als ein großes.

Außer diesen Einzeländerungen kommen aber auch beide Änderungen gleichzeitig vor, d. h. es treten auch Frequenzen $\{\nu_0 \mp (\Delta\nu' \pm \Delta\nu_i'')\}$ auf; diese liefern die Verbreiterung der Ramanlinie. Nimmt man an, daß die Anzahl der Prozesse dieser doppelten Frequenzänderung $N_3 = \alpha \cdot \beta_i \cdot N_0$ ist, so ist es klar, warum die um $\Delta\nu'$ verschobene Linie schmäler *erscheint*, als die ν_0 -Linie: Die Zahl der N_3 -Prozesse ist so klein, daß gegen die an sich geringe Intensität $N_1 h(\nu_0 \mp \Delta\nu')$ nur noch die Intensität der $\Delta\nu_i''$ -Prozesse mit kleinem i merklich wird. Bei den enormen Intensitätsunterschieden zwischen den ohne Frequenzänderung gestreuten Linien, ihrer Verbreiterung und den verschobenen Linien ist eine quantitative Durchführung dieser Überlegungen zwar möglich, aber sehr schwierig.

Man kann nun aus diesen Ergebnissen nach Art der bisher als gültig angesehenen Deutung des Smekal-Ramaneffekts die Breite der ultraroten Bande errechnen und mit der gemessenen vergleichen. Man nimmt dazu an, daß die ultrarote Bande aus einer Hauptfrequenz $\nu^* = \Delta\nu'$ besteht und aus weiteren Frequenzen $\nu_i^* = \Delta\nu' \mp \Delta\nu_i''$. $\Delta\nu'$ und $\Delta\nu_i''$ sind die Frequenzverschiebungen im Fluoreszenzspektrum, von denen die letzteren weder im ultraroten Spektrum noch im Fluoreszenzspektrum aufgelöst sind. Die äußersten im sichtbaren Fluoreszenzspektrum beobachteten Frequenzgrenzen der Verbreiterung von ν_0 geben, in Wellenlängen umgerechnet, die Breite der ultraroten Bande. Man erhält so für eine ultrarote Grundfrequenz von etwa 3μ eine Breite von $\pm 0,2 \mu$. Diese entspricht den gemessenen Ultrarotkurven.

Es liegt somit kein Grund vor, in der „Schärfe“ der Ramanlinien im Vergleich zur Breite der ultraroten Banden einen für die Deutung des Effekts bedenklichen Punkt zu sehen, wie Wood¹⁾ dieses tut. Die Ramanlinien sind gar nicht scharf und breit, sondern sie sind *diffus*, ihre ganze Breite erhält man wegen der großen Intensitätsdifferenzen zwischen Mitte und äußerstem Rande nicht direkt, sondern nur auf dem Umweg über die Messung der Verbreiterung der ν_0 -Frequenz in dem zerstreuten Licht.

1) R. W. Wood, Phil. Mag. [7] 6. S. 1282. 1928; vgl. auch P. Pringsheim, Die Naturw. 16. S. 604. 1928.

Bezüglich der Struktur der ultraroten Banden des Benzols sagt diese Untersuchung des Ramaneffekts aus, daß diese nicht aus nahbenachbarten (nicht aufgelösten) Schwingungen gleicher Art mit wenig verschiedenen Frequenzen bestehen, sondern aus einer Hauptfrequenz, vermehrt und vermindert um eine Anzahl längerwelliger Nebenfrequenzen.¹⁾ Für den Frequenzabstand dieser langwelligen Schwingungen kann die Messung der Verbreiterung der Zerstreuungslinien bzw. der Ramanlinien keine Angaben liefern.

Man kann nämlich fragen, ob aus den Ergebnissen dieser Versuche etwas über die Größe der Frequenzen $\Delta \nu_i''$ auszusagen ist. Das ist aber nicht möglich; es ist vielmehr zu erwarten, daß selbst bei viel höherer Auflösung die Verbreiterung immer noch kontinuierlich sein wird. Der niedrigste Energiezustand des Benzolmoleküls sei e_0 . Bei der Beobachtungstemperatur sei der wahrscheinlichste Zustand e_n . Er allein würde mit allen möglichen $(\Delta \nu_i'')_n = \text{Übergängen}$ eine Gruppe von Linien geben. Es befinden sich aber auch Moleküle in benachbarten Zuständen $m, p \dots$ entsprechend der Maxwell'schen Verteilung; die zu jedem von ihnen gehörigen $(\Delta \nu_i'')_{m,p \dots}$ -Übergänge bilden wieder Gruppen von Linien, welche nur dann alle koinzidieren, wenn sämtliche $\Delta \nu_i''$ Vielfache eines und desselben $\Delta \nu''$ wären. Das ist aber bei der Kompliziertheit des Benzolmoleküls sicher nicht der Fall.

Hrn. E. Schweitzer und K. Steiner danke ich für die Hilfe bei den Aufnahmen und Photometrierungen.

Tübingen, Physikal. Institut, Dezember 1928.

1) Es wird vermieden von „Schwingungsfrequenzen“ und „Rotationsfrequenzen“ zu sprechen, da die Zahl und die Art der möglichen Schwingungen im Benzolmolekül eine außerordentlich große ist.

(Eingegangen 20. Dezember 1928)